ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

6. BAND, HEFT 3

MIT 7 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Dezember 1929

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

H. v. Wartenberg und *Georg Schultze*, Über aktiven Wasserstoff. II. Die Wandkatalyse. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 11. 29.)

Georg Schultze und *Eugen Müller*, Über aktiven Wasserstoff. III. Über Bleiwasserstoff. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 15. 11. 29.)

K. F. Jahr, F. A. Schneider und *A. Winkel*, Die Prüfung der Spektren zweier technischer Röntgenelektronenröhren auf ihre Reinheit. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 11. 29.)

Gunnar Hägg und *Gösta Funke*, Röntgenanalyse des Systems Nickel-Wismut. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 11. 29.)

Eugen Rabinowitsch und *Erich Thilo*, Über die Grenze zwischen Ionen- und Atomverbindungen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 11. 29.)

Otto Erbacher und *Hans Käding*, Existiert ein bisher unbekanntes kurzlebiges Radiumzerfallsprodukt mit durchdringender γ-Strahlung? (Eingegangen am 29. 11. 29.)

Y. Okayama, Über die Oxydation des Quecksilberdampfes am glühenden Platin. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 2. 12. 29.)

L. Frommer und *M. Polanyi*, Über ein Gasraumleuchten bei einer heterogenen Reaktion. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 2. 11. 29.)

H. Dohse, Zur Kenntnis heterogener Spaltungsreaktionen. II. (Mit 13 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 12. 29.)

Kerr-Effekt, Lichtzerstreuung und Molekülstruktur[1].

Von

K. L. Wolf, G. Briegleb und H. A. Stuart.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 10. 29.)

Nach einem Überblick über die Theorien der molekularen Anisotropie und der Depolarisation des gestreuten Lichts wird etwas ausführlicher auf die Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten der Theorie der atomaren Dipole eingegangen (Abschn. 2). Daran anschliessend werden die Arbeiten, die auf Grund dieser Theorie sich mit Molekülstruktur befassen, kritisch betrachtet (Abschn. 3). Es werden dann weiter die aus der Langevin-Born-Gansschen Orientierungstheorie des Kerr-Effekts folgenden Beziehungen in den für die Moleküldiskussionen geeigneten Formulierungen behandelt (Abschn. 4) und durch Kombination mit Depolarisations- und Kerr-Effektmessungen zur Berechnung elektrischer und optischer Molekülkonstanten verwandt. Neben einer grösseren Reihe dipolloser Substanzen konnten vor allem HCl, CO, HCN, H_2S, SO_2, NH_3, CH_3Cl, CH_3Br, $H_3C.O.CH_3$ und CH_3OH etwas eingehender behandelt werden (Abschn. 5a und b). Daneben liessen sich auch an organischen Molekülen strukturchemische Fragen behandeln, hauptsächlich auf Grund der von Leiser an Flüssigkeiten (und von Lippmann an Lösungen) gemessenen Kerr-Konstanten (Abschn. 5c).

1. Einleitung.

Ein neutrales Molekül fassen wir heute als ein System von negativen und positiven Ladungen auf. Fragen nach der Molekülstruktur lassen sich von diesem Gesichtspunkt aus zurückführen auf Fragen nach der Anordnung und Beweglichkeit der Ladungen im Molekül, unabhängig davon, ob wir der Einzelbetrachtung die Vorstellung diskreter Ladungen im Sinne der alten Quantentheorie oder die mehr kontinuierliche Vorstellung der neueren Quantentheorie zugrunde legen.

Da uns die Verteilung und Beweglichkeit der Ladungen im Einzelatom und -ion meist (vor allem aus spektroskopischen und refraktometrischen Daten) bekannt ist, so sollte es zunächst möglich erscheinen, auf Grund elektronentheoretischer und quantenmechanischer Vorstellungen über die Natur der zwischen den Atomen und Ionen bestehenden Kraftwirkungen zu einem systematischen Aufbau unserer

[1] Kann zugleich als zusammenfassender Bericht über das genannte Thema gelten.

Kenntnisse über den Bau der Moleküle zu gelangen. Das Ergebnis solcher Bemühungen waren die Theorien der heteropolaren und homöopolaren Bindung von KOSSEL, LEWIS und LANGMUIR, und deren quantenmechanische Bestätigung und Präzisierung durch LONDON und HEITLER, sowie die vor allem von FAJANS und JOOS, BORN und HEISENBERG und HUND entwickelten Deformationsbetrachtungen.

Dieses Problem der Verteilung der Einzelladungen im Molekül war wohl diskutierbar in der anorganischen Chemie, in der z. B. die einfachen binären Salze eine relativ leicht zu behandelnde, übersichtliche Basis gaben. Ein grosser Teil der anorganischen Verbindungen sind ja Salze, und die Tatsache, dass deren wässerige Lösungen den elektrischen Strom leiten, demonstriert ohne weiteres deren elektrischen Aufbau. Bei Molekülen, bei denen dieser nicht so offenkundig zutage tritt, versagte aber der bis dahin beschrittene Weg schon bei so einfachen Molekülen wie dem Wasserstoffmolekül. Hier führte erst die Quantenmechanik, für die definierte Ortsangaben keinen Sinn mehr haben, zu vernünftigen Resultaten. In anderen Fällen, wie z. B. bei den von HUND behandelten Modellen für H_2O und NH_3, musste man, um zu brauchbaren Ergebnissen zu kommen, von der Annahme heteropolarer Struktur ausgehen, trotzdem man wusste, dass diese Annahme nicht streng richtig war.

Noch wesentlich schwieriger lagen die Verhältnisse, wenn man auf dem beschrittenen Weg in der organischen Chemie von den Atomen ausgehend die Moleküle aufbauen wollte. In der organischen Chemie ist ja der Aufbau der Moleküle aus elektrisch geladenen Teilen so latent, dass es möglich war, eine hochentwickelte Theorie der Strukturformeln, die noch heute das Fundament der organischen Chemie darstellt, auszubilden, die mit keinem Wort dem elektrischen Aufbau der Moleküle Rechnung trägt. Das Problem der Verteilung der Einzelladungen wird hier noch dadurch erschwert, dass auch die einfachsten Moleküle schon aus einer grossen Anzahl von Atomen bestehen. Hier sind also auch von der Wellenmechanik, der zur Zeit das Dreiatomproblem noch Schwierigkeiten macht[1]), vorläufig nur Einzelresultate zu erwarten. Es wird deshalb als zweckmässig und lohnend angesehen, bei der Behandlung von Strukturfragen vor allem mit Rücksicht auf die organischen Moleküle einen etwas weniger systematischen, dafür aber aussichtsreicheren Weg einzuschlagen, indem man auf die Be-

[1]) Siehe z. B. F. LONDON, Leipziger Vorträge 1928.

stimmung der Verteilung sämtlicher Einzelladungen vorläufig verzichtet und zunächst die direkter Messung zugänglichen elektrischen und optischen Eigenschaften der Einzelmoleküle zu roheren Strukturbestimmungen benutzt. Die so gewonnenen Resultate mögen dann, wenn sie erst einmal in genügender Anzahl vorliegen, das erstgenannte Ziel in greifbarere Nähe rücken.

In den letzten Jahren haben sich nun bereits einige Hypothesen entwickelt, die auch bei organischen Molekülen dem elektrischen Aufbau Rechnung tragen. Diese Theorien sind aber nicht etwa auf den elektrischen und optischen Eigenschaften organischer Substanzen basiert, sondern führen ihre Berechtigung vielmehr darauf zurück, dass sie das chemische Verhalten in einigen Punkten weitgehender erklären können als die alte Strukturchemie, ohne dass es indessen möglich wäre, ihre Grundannahmen direkter elektrischer oder optischer Messung zugänglich zu machen. Demgegenüber bedeutet es einen erheblichen Fortschritt, dass wir in dem Begriff der permanenten molekularen Dipole, wie ihn DEBYE in die Molekularphysik einführte, heute eine direkter Messung zugängliche elektrische Eigenschaft des Einzelmoleküls kennen und von Messungen dieser Grösse ausgehend einen systematischen Aufbau der Theorien der organischen Strukturchemie als durchaus möglich ansehen müssen, ohne dass etwa die Kenntnis der Anordnung jeder einzelnen Elementarladung im Molekül nötig wäre.

Die DEBYEsche Dipoltheorie hat tatsächlich in der letzten Zeit auf Grund der zahlreichen Bestimmungen von Dipolmomenten eine Reihe schöner Resultate vor allem wieder für die organischen Moleküle gezeitigt. Altbekannte Hypothesen der Strukturchemie, die von den organischen Chemikern auf Grund eines riesigen Erfahrungsmaterials meist auf indirektem Wege erschlossen worden waren, konnten bestätigt und die für sie wichtigen Grössen quantitativer Messung zugänglich gemacht werden[1]). Es sind hier vor allem zwei der um-

[1]) Literatur siehe in dem neuerschienenen Buch von DEBYE, Polare Molekeln, Leipzig 1929. Ferner über Berechnung von Valenzwinkeln und freie Drehbarkeit bei K. L. WOLF [Z. physikal. Chem. (B) **3**, 128. 1929] und A. EUCKEN und L. MEYER (Physikal. Ztschr. **30**, 397. 1929). Die Existenz einer Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments bei Molekülen mit frei drehbaren polaren Gruppen, die von K. L. WOLF und präzisierter von EUCKEN und MEYER auf Grund der freien Drehbarkeit gefordert worden war, konnte vielleicht bereits von WERNER [Z. physikal. Chem. (B) **4**, 393. 1929] bestätigt werden. Die Messungen von WERNER könnten

fassendsten Theorien der organischen Chemie, die van 't Hoff-Le Belsche Tetraederhypothese und die Bayersche Spannungstheorie zu nennen. Darüber hinaus konnte auch bezüglich der neuen Weissenbergschen Stereochemie auf Grund unserer heutigen Kenntnis der molekularen Dipole in wesentlichen Punkten Klarheit geschaffen werden[1]). Ferner war es möglich, auf Grund von Momentmessungen die Lokalisierung der Dipolmomente auf ganz bestimmte Gruppen des Moleküls nachzuweisen[2]). Die gegenseitige Beeinflussung dieser Gruppen konnte weiter herangezogen werden zum Verständnis der Substitutionsregelmässigkeiten am Benzolring, indem sie eine eigens hierzu aufgestellte Hypothese in den Bereich der allgemeinen Diskussion rückte[3]). Schliesslich sei von den mit der Molekülstruktur zusammenhängenden Dingen noch das Problem der sterischen Hinderung genannt, das ebenfalls auf Grund der Ergebnisse der Dipoltheorie präziser gefasst werden konnte, sowie die Tatsache, dass Errera[4]) und Hückel[5]) auf Grund von Momentmessungen zu Strukturbestimmungen bei Isomeren kamen in Fällen, in denen bis dahin mit rein chemischen Methoden eindeutige Entscheidungen nicht möglich waren.

Die Dipolmessungen führen also, wie wir sehen, zur Klärung einer Reihe von interessanten Strukturfragen. In vielen Fällen reicht aber die Diskussion des Dipolmoments allein nicht zu Strukturbestimmungen aus. Dann müssen eine Reihe von weiteren elektrischen und optischen Moleküleigenschaften mit in die Betrachtung gezogen werden, von denen der elektrooptische Kerr-Effekt, die Depolarisation des gestreuten Lichts und der Herweg-Effekt in erster Linie genannt werden müssen. Von dem Herweg-Effekt wollen wir im folgenden absehen. Die Ergebnisse sind dort noch zu spärlich. Die Theorie und die Bedeutung des Effekts sind in dem Buch von Debye diskutiert. Für die Depolarisation des gestreuten Lichts und den Kerr-Effekt

dann als ein weiterer Beweis für die Existenz der freien Drehbarkeit angesehen werden. Weitere Ergebnisse über freie Drehbarkeit und Valenzwinkelungen siehe in den von Debye herausgegebenen Leipziger Vorträgen 1929, sowie in der Arbeit von Bretscher (Helv. Physica Acta **2**, 257. 1929).

[1]) W. Hückel, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 451. 1929. K. Höjendahl, Diss. Kopenhagen 1929. K. L. Wolf, loc. cit. O. Werner, loc. cit. [2]) Literatur siehe in dem Buch von Debye, sowie in den zitierten Arbeiten von Wolf, Eucken und Meyer. [3]) Siehe Leipziger Vorträge 1929, Vortrag Hückel und Zusatzbemerkung von Wolf. [4]) Errera, Physikal. Ztschr. **5**, 27, 764. 1926. **29**, 689. 1928. [5]) Hückel, Karlsruher Vortrag. Erscheint in den Ber. Dtsch. Chem. Ges.

liegt dagegen sehr viel experimentelles Material vor, das bis jetzt erst in vereinzelten Fällen zu Strukturdiskussionen herangezogen wurde. Da das grosse experimentelle Material über Dipolmoleküle, dass sich in den letzten Jahren angesammelt hat, bei der Auswertung noch nicht verwendet werden konnte, sind die meisten dieser älteren Resultate überholt oder doch revisionsbedürftig. Es soll deshalb im folgenden zugleich mit der Diskussion des neueren Materials eine zusammenfassende Darstellung und kritische Sichtung der früheren Arbeiten, die sich mit KERR-Effekt, Lichtzerstreuung und Molekülstruktur beschäftigen, gegeben werden. Wir beginnen mit der Anisotropie der Polarisierbarkeit.

2. Anisotropie der Polarisierbarkeit (Depolarisation des gestreuten Lichts).

Die molekulare Polarisierbarkeit α, d. h. das vom Felde der Stärke eins in einem Molekül erzeugte Moment ist bestimmt durch die Beziehung[1])

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d}=\frac{4\pi}{3}N_L\alpha \tag{1a}$$

bzw. im statischen Feld

$$\frac{n_\infty^2-1}{n_\infty^2+2}\frac{M}{d}=\frac{4\pi}{3}N_L\alpha. \tag{1b}$$

Die so bestimmte Polarisierbarkeit stellt im allgemeinen aber nur eine mittlere Polarisierbarkeit dar. Es zeigt sich nämlich, dass bei der molekularen Lichtzerstreuung das an Gasen und Dämpfen oder Flüssigkeiten gestreute Licht bei einfallendem linear polarisiertem Licht immer depolarisiert ist[2]). Das bedeutet, dass die zerstreuenden Moleküle sich nicht wie isotrope Resonatoren verhalten. Bei solchen würde ja die Schwingungsrichtung immer mit dem elektrischen Vektor des erregenden Lichts zusammenfallen, die von ihnen ausgesandte Streustrahlung wäre also bei Beobachtung senkrecht zum einfallenden Licht ebenfalls linear polarisiert.

[1]) Siehe z. B. den Artikel von P. DEBYE im Handb. d. Radiologie, Bd. VI, S. 597 und die Monographie: Polare Molekeln. Leipzig 1929. In Formel (1) bedeutet N_L die LOSCHMIDTsche Zahl pro Mol. n ist der Brechungskoeffizient, n_∞ der für unendlich lange Wellen extrapolierte Brechungskoeffizient. [2]) Vgl. z. B. R. GANS, Handb. d. Experimentalphysik, Bd. XIX, und ferner die jüngst erschienene Monographie von J. CABANNES, La diffusion moléculaire de la lumière. Paris 1929.

Dem Umstand, dass in Wirklichkeit kein Molekül oder Atom in allen Richtungen gleich stark polarisierbar ist, wird die Theorie dadurch gerecht, dass sie dem Molekül hinsichtlich seiner Polarisierbarkeit die Symmetrie eines Ellipsoids zuschreibt. Das bedeutet, dass in drei ausgezeichneten Richtungen, die durch die Hauptachsen des Polarisationsellipsoids gegeben sind, die vom Felde eins induzierten elektrischen Momente nicht mehr gleich sind, jedoch mit der Richtung der erregenden Kraft zusammenfallen, während bei Polarisation in jeder anderen Richtung das im Molekül induzierte resultierende elektrische Moment nicht mehr in die Richtung der erregenden Kraft fällt. Die Folge ist dann die Depolarisation des Streulichts.

Für die Lichtzerstreuung an Gasen und Dämpfen besitzen wir eine quantitative Theorie[1]), mittels derer wir aus der gemessenen Depolarisation die Anisotropie der Polarisierbarkeit eines Atoms oder Moleküls berechnen können. Der Zusammenhang zwischen der gemessenen Depolarisation Δ (Δ ist definiert als das Intensitätsverhältnis $\frac{I_p}{I_s}$ des parallel und senkrecht zum einfallenden Strahl schwingenden Streulichts) und den optischen Polarisierbarkeiten, d. h. den vom elektrischen Felde eins in den drei Hauptachsen induzierten elektrischen Momenten b_1, b_2 und b_3, stellt sich so dar[2]):

$$\frac{10\Delta}{6-7\Delta} = \frac{(b_1-b_2)^2+(b_2-b_3)^2+(b_3-b_1)^2}{(b_1+b_2+b_3)^2}, \qquad (2)$$

$$\frac{b_1+b_2+b_3}{3} = \alpha \quad \text{oder nach (1)} \quad \frac{b_1+b_2+b_3}{3} = \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{3}{4\pi N}. \qquad (3)$$

Darin bedeuten n = Brechungsindex des Mediums für die Wellenlänge des einfallenden Lichts, N = Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter. Falls das Molekül eine Symmetrieachse besitzt, falls also etwa $b_2 = b_3$ ist, erhält man:

$$\alpha = \frac{b_1+2b_2}{3} = \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{3}{4\pi N} \quad \text{oder bei Gasen} = \frac{n-1}{2\pi N}, \qquad (4)$$

$$(b_1-b_2)^2 = \frac{10\Delta}{6-7\Delta}\cdot(b_1+2b_2)^2\cdot\frac{1}{2} = \frac{10\Delta}{6-7\Delta}\cdot\frac{9}{8\pi^2N^2}(n-1)^2 = \frac{45\Delta}{6-7\Delta}\alpha^2. \qquad (5)$$

---

[1]) R. Gans, Ann. Physik **62**, 331. 1920. **65**, 97. 1921. [2]) Darstellung und Bezeichnungsweise nach dem Artikel von Debye im Handb. d. Radiologie **6**, 786. 1925. In dem Buch von Cabannes sind fast durchweg andere Bezeichnungsweisen verwandt.

Aus diesen beiden Gleichungen folgt, dass die Theorie zwei mögliche Wertepaare für b_1 und b_2 ergibt. In diesem Falle gehören also zu jedem Δ zwei Molekülformen hinsichtlich der Polarisierbarkeit, ein verlängertes ($b_1 > b_2 = b_3$) und ein abgeplattetes ($b_1 < b_2 = b_3$) Rotationsellipsoid. Zwischen diesen beiden Formen kann allerdings fast immer schon rein anschaulich oder in anderen Fällen mit Hilfe der gleich zu besprechenden Theorie der atomaren Dipole entschieden werden. Bei Molekülen ohne Symmetrieachse lassen sich mit Hilfe des Kerr-Effekts, wie später gezeigt werden soll, in vielen Fällen alle drei b-Werte einzeln berechnen.

Da die so skizzierte Theorie nur für Gase streng gilt[1]), werden wir uns bei der Diskussion von Molekülstrukturen aus Lichtzerstreuungsdaten im allgemeinen nur mit Gasen und Dämpfen beschäftigen. Da aber vielfach Parallelität zwischen den an Dämpfen und Flüssigkeiten erhaltenen Werten besteht, können auch die Depolarisationsgrade von Flüssigkeiten bei Strukturbetrachtungen wenigstens qualitativ mit in Betracht gezogen werden.

Als Ausgangspunkt für eine Diskussion der Depolarisationsmessungen an Molekülen erscheint eine Betrachtung der Depolarisationsgrade von einatomigen Gasen mit abgeschlossenen Elektronenschalen, also der Edelgase, am geeignetsten. Wie die Zusammenstellung des diesbezüglichen Beobachtungsmaterials in Tabelle 1 zeigt, werden bei sämtlichen Edelgasen endliche Depolarisationsgrade gemessen.

Diese sind aber bei allen Edelgasen, ausser bei Helium, wesentlich kleiner als bei den übrigen Stoffen (mit Ausnahme von den an CCl_4 und HCl gemessenen Werten). Vom Standpunkt der alten Quantentheorie erschien dieses Resultat durchaus erklärlich. Der Achterschale in den Edelgasen von Neon bis Krypton konnte man einen relativ hohen Symmetriegrad zuschreiben. Die beobachtete schwache Anisotropie erschien dabei auf Grund des Bohr-Stonerschen Schemas (verschiedene azimutale Quantenzahlen innerhalb einer Achterschale) nicht weiter erstaunlich. Dagegen war bei Helium von vornherein eine stärkere Anisotropie zu erwarten, so dass die in Tabelle 1 zusammengestellten Daten vom Standpunkt der Bohr-Sommerfeldschen Atomtheorie aus durchaus vernünftig erschienen.

---

[1]) Über eine Theorie bei Flüssigkeiten von Gans siehe R. Gans, Z. Physik **17**, 351. 1923.

Tabelle 1.

	$100\,\Delta$	Beobachter[1]
Helium	$< 6{\cdot}5$	Strutt 1920
Neon	1	Cabannes 1923/24
Argon	0·55	Cabannes 1920
	0·46	Strutt 1920
Krypton	0·55	Cabannes 1923/24
Xenon	0·55	Cabannes 1923/24
CCl_4	0·52	Cabannes 1925/26
CH_4	1·5	Rao 1927

Wesentlich anders müssen die oben zusammengestellten Messresultate dagegen auf Grund der neuen Quantentheorie beurteilt werden. Nach der Wellenmechanik besteht nämlich bei allen Atomen mit abgeschlossenen Schalen, also vor allem bei den Edelgasen, und zwar einschliesslich Helium, Kugelsymmetrie[2]). Wir sollten also danach bei allen Edelgasen den Depolarisationsgrad Null erwarten. Auch die Ausnahmestellung von Helium erscheint hier keineswegs mehr erklärlich.

Bei einer solchen Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment erscheint es naheliegend, zunächst an Beobachtungsfehler zu denken[3]). Doch ist an der Existenz der bei den höheren Edelgasen gemessenen endlichen Werte nach den Angaben von Cabannes kein Zweifel mehr möglich. Was den Heliumwert betrifft, so ist allgemein zu sagen, dass die von Strutt gemessenen Werte von den von Cabannes auf Grund einer kritischen Sichtung sämtlicher bisher ausgeführten Depolarisationsmessungen zusammengestellten Mittelwerten meist nicht mehr als etwa 30% abweichen, d. h. nicht stärker als auch die Messungen der anderen Beobachter. Es liegt also kein Grund vor, den relativ hohen Depolarisationsgrad des Heliums als wesentlich weniger sicher anzusehen, als die Werte von Cabannes bei den anderen Edelgasen.

[1]) Literatur siehe in dem Buch von Cabannes, La diffusion moléculaire de la lumière. Paris 1929, S. 87 bis 89. [2]) A. Unsöld, Ann. Physik (4) **82**, 355. 1927. Ferner A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Wellenmechanischer Ergänzungsband. Braunschweig 1929, S. 100. [3]) Diese sind bei den Messungen der Depolarisation des Streulichts an Gasen oft recht gross (siehe z. B. in dem zitierten Handbuchartikel von Gans). Eine kritische Sichtung ist in dem Buch von Cabannes gegeben.

Auf Messfehler ist somit die genannte Diskrepanz nicht zurückzuführen. Ihre Ursache dürfte vielmehr darin zu suchen sein, dass die wellenmechanisch errechnete Kugelsymmetrie nur eine erste Näherung darstellt, die im vorliegenden Falle bereits nicht mehr hinreichend ist.

Neben den Edelgasen sind in Tabelle 1 noch CH_4 und CCl_4 als besonders symmetrische Moleküle angeführt, bei denen auf Grund der Vorstellung der Gleichartigkeit der vier Kohlenstofftetraedervalenzen, wie sie in der organischen Chemie üblich ist, ebenfalls der Depolarisationsgrad Null zu erwarten wäre. Tatsächlich zeigt aber das in seinem sonstigen Verhalten den Edelgasen Argon und Krypton so ähnliche[1]) Methan eine wesentlich höhere Asymmetrie als diese. Eine Erklärung für dieses Verhalten glaubte man ebenso wie bei den Edelgasen früher auf Grund des BOHR-STONERschen Schemas geben zu können[2]). Heute ist aber diese Erklärung nicht mehr als stichhaltig anzusehen, ebensowenig wie die Vorstellung eines pyramidal gebauten Methanmoleküls[3]) im Sinne der Stereochemie von WEISSENBERG, die gelegentlich zur Erklärung der gemessenen Depolarisation herangezogen wurde. Es entstehen also bei Methan die gleichen Schwierigkeiten wie bei den Edelgasen. Dabei ist zu beachten, dass man bei Molekülen mit solch kleinen Depolarisationsgraden wie den bei CH_4, CCl_4 und HCl gemessenen heute noch etwas vorsichtig sein muss, solange noch nicht zu übersehen ist, welchen Einfluss der RAMAN-Effekt haben kann. Um Näheres darüber zu erfahren, wären Messungen in der nicht verschobenen Streulinie, also Messungen, die die RAMAN-Linien nicht mit einbegreifen[4]), erforderlich. Doch scheint es, als sei der Einfluss der RAMAN-Linien hier unwesentlich, da nach Messungen von RANDAS[5]) die Intensität des RAMAN-Lichts bei Dämpfen nur etwa 1‰ des gesamten Streulichts beträgt.

Wenn wir die schwache Depolarisation bei den Edelgasen vernachlässigen und bei abgeschlossenen Schalen Kugelsymmetrie im Sinne der Wellenmechanik annehmen, so können wir, indem wir diese

---

[1]) Siehe z. B. den Artikel von GRIMM im Handb. d. Physik **24**, Kap. 6, S. 520. Leipzig 1927. [2]) Siehe z. B. G. W. BRINDLEY, Nature **123**, 760. 1929. [3]) Siehe R. GANS, Handb. d. Experimentalphysik **19**, 361. 1928 und T. H. HAVELOCK, Philos. Mag. (7) **3**, 433. 1927. Weitere Literatur über CH_4 siehe bei K. L. WOLF, Handb. d. Physik **20**, Kap. 10, S. 620. [4]) Siehe hierzu F. A. LINDEMANN, T. G. KEELEY und N. R. HALL, Nature **122**, 921. 1928 (RAMAN-Effekt bei CCl_4). [5]) RANDAS, J. Ind. Phys. **3**, 131. 1928.

Voraussetzung auf die Oktetts in den homöopolaren bzw. auf die edelgasähnlichen Ionen in den heteropolaren Molekülen ausdehnen, uns bei der Behandlung der Depolarisation von Molekülen auf den Boden einer von SILBERSTEIN[1]) aufgestellten Arbeitshypothese, der „Theorie der atomaren Dipole“, stellen.

Nach dieser Theorie, die bisher bei Moleküldiskussionen stets verwandt wurde, werden nämlich die einzelnen Atome im Molekül als in erster Näherung isotrop vorausgesetzt. Die durch den elektrischen Vektor einer auf das Molekül auftreffenden Lichtwelle in jedem einzelnen Atom induzierte Polarisation soll dann ausserhalb des Atombereichs so wirken, als wenn im Mittelpunkt der einzelnen Atome induzierte elektrische Momente von äquivalenter Grösse auftreten würden. Diese induzierten Momente werden sich nun aber durch ihre elektrischen Felder innerhalb des Moleküls gegenseitig beeinflussen, so dass das Feld der Lichtwelle noch von den Feldern der induzierten Momente überlagert wird. Ist nun in einem zweiatomigen Molekül r der Abstand der beiden Atome, sind ferner α_I und α_{II} die in den isoliert gedachten Atomen durch ein beliebiges Feld der Stärke eins induzierten Momente (also die atomaren Polarisierbarkeiten der isolierten Atome), so sind die unter dem Einfluss des Lichtvektors Z_0 in Richtung der Verbindungslinie der Atome insgesamt erzeugten Momente[2]) m_I und m_{II} bestimmt durch die beiden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} m_I &= \alpha_I\left(Z_0 + \frac{2\,m_{II}}{r^3}\right), \\ m_{II} &= \alpha_{II}\left(Z_0 + \frac{2\,m_I}{r^3}\right). \end{aligned}\right| \tag{6}$$

Hier geben die Glieder $\alpha_I \cdot \frac{2\,m_{II}}{r^3}$ bzw. $\alpha_{II} \cdot \frac{2\,m_I}{r^3}$ den Einfluss der Momente aufeinander. Dagegen werden in Richtung senkrecht zur Verbindungslinie der Atommittelpunkte die Momente:

$$\left.\begin{aligned} m'_I &= \alpha_I\left(Z_0 - \frac{m'_{II}}{r^3}\right), \\ m'_{II} &= \alpha_{II}\left(Z_0 - \frac{m'_I}{r^3}\right) \end{aligned}\right| \tag{7}$$

[1]) L. SILBERSTEIN, Philos. Mag. (6) **33**, 92, 215, 521. 1917. [2]) L. SILBERSTEIN, Philos. Mag. (6) **33**, 92, 215, 521. 1917. K. RAMANATHAN, Proc. Royal Soc. London A **107**, 684. 1925. **110**, 123. 1926. T. H. HAVELOCK, Philos. Mag. (7) **3**, 158, 433. 1927. J. CABANNES, Diffusion moléculaire de la lumière. Siehe auch R. DE MALLEMANN, Rev. gén. Sci. **38**, 453. 1927.

induziert. Wir sehen also aus den beiden Gleichungspaaren (6) und (7), dass in Richtung der Verbindungslinie die Felder der primär induzierten Momente $\alpha_I Z_0$ und $\alpha_{II} Z_0$ die primäre Wirkung des Feldvektors des Lichts verstärken, dagegen in Richtung senkrecht dazu abschwächen. Anschaulich lässt sich das folgendermassen darstellen. Denken wir uns etwa im Falle des Cl_2-Moleküls die Polarisationswirkung eines elektrischen Feldes durch zwei gleiche, im Mittelpunkt der beiden Cl-Atome induzierte Dipole ersetzt, so sieht man ein, dass sie in Richtung 1 die Wirkung des Lichts verstärken, dagegen in Richtung 2 abschwächen, so dass dasselbe äussere elektrische Feld in Richtung 1 eine stärkere Polarisation hervorruft als in Richtung 2.

Fig. 1.

Da $(m_I + m_{II}) = b_1 Z_0$ und $(m'_I + m'_{II}) = b_2 Z_0$ ist, so ist

$$b_1 = \frac{\alpha_I + \alpha_{II} + \frac{4\,\alpha_I \alpha_{II}}{r^3}}{1 - 4\,\frac{\alpha_I \alpha_{II}}{r^6}} \tag{8}$$

und

$$b_2 = \frac{\alpha_I + \alpha_{II} - \frac{2\,\alpha_I \alpha_{II}}{r^3}}{1 - \frac{\alpha_I \alpha_{II}}{r^6}}. \tag{9}$$

Da ausserdem noch Gleichung (3) und (2) bestehen, so hat man die vier Gleichungen (2), (3), (8) und (9), mit denen man α_I, α_{II}, b_1, b_2 und r berechnen kann, wenn eine der ebengenannten Grössen bereits aus anderen physikalischen Daten bekannt ist. Solche Berechnungen sind vor allem von CABANNES[1]), HAVELOCK[2]) und RAMANATHAN[3]) ausgeführt worden.

Bevor wir zu speziellen Betrachtungen an einzelnen Molekülmodellen übergehen, müssen wir jedoch noch die Berechtigung und den Gültigkeitsbereich der zweiten Annahme der Theorie der atomaren Dipole, nämlich die gegenseitige Beeinflussung der Atome innerhalb eines Moleküls, zusammenhängend diskutieren. (Über die prinzipielle Berechtigung der ersten Annahme der Theorie der atomaren Dipole, nämlich der Voraussetzung nahezu vollkommen isotroper Atome, siehe oben.)

[1]) J. CABANNES, loc. cit. [2]) T. H. HAVELOCK, loc. cit. [3]) K. RAMANATHAN, loc. cit.

Eine gegenseitige Beeinflussung direkt benachbarter induzierter oder permanenter Dipole (bei permanenten Dipolen ist dieser Einfluss bei qualitativ gleichem Verhalten meist grösser und leichter feststellbar) besteht natürlich in jedem Falle. Einzelheiten über die Art und Reichweite dieses Einflusses können aus einer Reihe von experimentellen Tatsachen erschlossen werden. Zunächst kann man die gegenseitige Störung benachbarter polarer Gruppen deutlich wahrnehmen an Hand von Absorptionsmessungen an Molekülen mit direkt benachbarten Dipolchromophoren. So fällt z. B. die erste ultraviolette Absorptionsbande der CO-Gruppe bei allen gesättigten aliphatischen Ketonen unabhängig von der Struktur der (unpolaren oder schwach polaren) Kohlenwasserstoffreste in etwa das gleiche Wellenlängengebiet[1], während die entsprechende Absorptionsbande bei den Fettsäuren, in denen in direkter Nachbarschaft zu der CO-Gruppe die stark polare OH-Gruppe steht, erst viel weiter im Ultravioletten beobachtet wird[2]. Ferner zeigen die Absorptionsmessungen an gesättigten Diketonen, bei denen die beiden CO-Gruppen direkt benachbart sind, wie V. Henri[3]) ausführt, folgendes: Im Diacetyl ($H_3C\,.\,CO\,.\,CO\,.\,CH_3$) erscheint die Absorptionsbande der beiden benachbarten CO-Gruppen gegenüber der Absorptionsbande der gleichen Gruppe im Aceton ($H_3C\,.\,CO\,.\,CH_3$) völlig verschoben (siehe Tabelle 2). Den gleichen Effekt nimmt man bei der CO-Bande der $COOH$-Gruppe wahr, wenn diese einer zweiten $COOH$-Gruppe im Molekül benachbart

Tabelle 2[4]).

Name	Formel	λ_{max} AE	k_{max}
Aceton	$CH_3\,.\,CO\,.\,CH_3$	2706	15·8
Diacetyl	$CH_3\,.\,CO\,.\,CO\,.\,CH_3$	2862	28
Acetonylaceton	$CH_3\,.\,CO\,.\,(CH_2)_2\,.\,CO\,.\,CH_3$	2708	—
Essigsäure	$CH_3\,.\,COOH$	2080	35·5
Oxalsäure	$COOH$ — $COOH$	2496	71
Bernsteinsäure	$CH_2\,.\,COOH$ — $CH_2\,.\,COOH$	2080	106·5

[1]) Siehe z. B. F. O. Rice, Proc. Royal Soc. London A **91**, 76. 1928. K. L. Wolf, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 39. 1929. [2]) Siehe z. B. H. Ley und B. Arends, Z. physikal. Chem. (B) **4**, 234. 1929. [3]) V. Henri, Etudes de photochimie. [4]) λ_{max} meint die Wellenlänge des Maximums der Bande, k_{max} den Wert des molekularen Absorptionskoeffizienten am Maximum der Absorption.

ist (vgl. Essigsäure und Oxalsäure in Tabelle 2). Der gegenseitige Einfluss der benachbarten Dipole tritt also in der Lage[1]) der Absorption deutlich zutage. Im Gegensatz zu den Molekülen mit direkt benachbarten polaren Dipolchromophoren zeigt sich, ebenfalls nach Henri, dass eine polare Gruppe auf eine entferntere Gruppe (bzw. ein entfernteres Atom) im Molekül nicht mehr stark polarisierend wirkt, wenn die beiden Gruppen durch gesättigte Kohlenwasserstoffketten getrennt sind. So liegt im Acetonylaceton, in dem zwei CH_2-Gruppen zwischen den beiden CO stehen, die Absorptionsbande an fast genau der gleichen Stelle wie im Aceton (2706 gegen 2708 Å). Das Analoge bemerken wir (siehe Tabelle 2) bei einem Vergleich von Bernsteinsäure und Essigsäure. Wir müssen daraus schliessen, dass die gegenseitige Beeinflussung selbst starker Dipole $—CO—$ bereits durch das Zwischenschalten von nur zwei CH_2-Gruppen fast vollständig unterbunden ist.

Wie schnell die gegenseitige Beeinflussung mit wachsender Länge der gesättigten Kohlenwasserstoffkette abnimmt, geht ferner sehr schön aus dem Abfall der Dissoziationskonstanten der α-, β-, γ- und δ-Halogen- und -Oxyfettsäuren hervor, wie Tabelle 3 erkennen lässt[2]).

Tabelle 3. Dissoziationskonstanten · 10^5.

	Unsubstit. Säuren	α				β				γ				δ		
		Cl	*Br*	*J*	*OH*	*Cl*	*Br*	*J*	*OH*	*Cl*	*Br*	*J*	*OH*	*Cl*	*Br*	*J*
$HCOOH$	21															
$H_3C.COOH$	1·8	155	156	75	15											
$H_3C.CH_2.COOH$	1·4	147	108	90	14	8·6	9·8	9·0	—	3·0	2·6	—	—			
$H_3C(CH_2)_2COOH$	1·5	139	106	—	—	8·9	—	—	3·9	3·0	2·6	—	1·9			
$H_3C(CH_2)_3COOH$	1·6	—	—	—	—	—	—	—	—	3·0	2·6	2·3	—	2·0	1·9	
$H_3C(CH_2)_4COOH$	1·5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1·9	1·9	1·7
$HOOC.COOH$	3800															
$HOOC.CH=CH.COOH$	{1500 {1000															
$HOOC(CH_2)_2COOH$	6·6															

[1]) Die k_{max} betragen, entsprechend der Tatsache, dass sich die k-Werte ihrer Definition gemäss auf äquimolare Lösungen beziehen, bei Molekülen mit zwei CO-Gruppen etwa das Doppelte wie bei solchen mit nur einer einzigen. Das oben gebrachte Material liesse sich noch durch andere Beispiele vervollständigen (siehe bei Henri). [2]) Siehe auch C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 2380, 1929.

Ähnliche Überlegungen an Hand zweibasischer gesättigter Säuren hat E. Hückel[1]) angestellt.

Das obige Material, das sich noch bereichern liesse[2]), führt also zu dem eindeutigen Resultat, dass die oben geforderte gegenseitige Beeinflussung zwischen benachbarten Atomen oder Gruppen innerhalb eines Moleküls existiert, dass aber bereits eine ganz kurze gesättigte Kohlenwasserstoffkette die Wirkung der Gruppen aufeinander ganz erheblich vermindert derart, dass wir einen Einfluss über die Gruppe $-H_2C-CH_2-$ im Absorptionsspektrum bereits kaum mehr feststellen können. Daraus folgt aber, dass bei grösseren gesättigten organischen Molekülen die Anisotropie einen Grenzwert erreichen muss, da ein atomarer Dipol entferntere Atome desselben Moleküls nicht mehr zu polarisieren vermag. Die Tatsache, dass die beobachteten Depolarisationsgrade den Wert 0·15 nie überschreiten, während sie theoretisch im Falle vollkommener Anisotropie ($b_2 = b_3 = 0$) den Wert 0·5 erreichen sollten, kann auf dieser Grundlage als eine Bestätigung der Silbersteinschen Theorie angesehen werden.

An dieser Stelle ist noch einiges über Kohlenstoffdoppelbindungen (wie wohl überhaupt über ungesättigte Bindungen) einzuschieben. Betrachtet man nämlich anstatt solcher Moleküle, bei denen die polaren Gruppen durch gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen getrennt sind, solche, bei denen sie durch ein System von einer oder mehreren Doppelbindungen getrennt sind, so zeigt sich, dass die gegenseitige Beeinflussung der Gruppen sich auch über mehrere Kohlenstoffatome noch bemerkbar macht. So sehen wir aus der Tabelle 3, dass die Dissoziationskonstante der Oxalsäure durch Einschieben der Gruppe $-H_2C-CH_2-$, also beim Übergang zur Bernsteinsäure, um 3 Zehnerpotenzen abnimmt, dass dagegen beim Übergang zur Maleinsäure, also durch Zwischenschieben der ungesättigten Gruppe $-HC=CH-$, die Dissoziationskonstante ihre Grössenordnung nicht ändert.

Diese leichtere Beeinflussbarkeit polarer Gruppen über Doppelbindungen erscheint als eine Folge der leichteren Polarisierbarkeit

---

[1]) In den von P. Debye herausgegebenen Leipziger Vorträgen 1929. Dort auch Prinzipielles über die Berechtigung der Verwendung der Dissoziationskonstanten. [2]) So tut z. B. der Umstand, dass bei vielen organischen Dipolmolekülen die Länge der Kohlenwasserstoffkette den Wert des Dipolmoments nicht beeinflusst (gleiches Moment bei Molekülen wie $H_3C.CO.CH_3$ und $H_3C.CO.(CH_2)_nCH_3$) deutlich dar, wie gering der polarisierende Einfluss einer polaren Gruppe durch eine längere Kohlenwasserstoffkette ist.

von Systemen mit Kohlenstoffdoppelbindungen gegenüber solchen mit einfacher Kohlenstoffbindung (Beitrag der „Äthylenbindung“ bei der Berechnung der Molrefraktionen aus Atomrefraktionen). Noch stärker müsste die Beeinflussung über ein System von konjugierten Doppelbindungen sein, denen eine noch grössere Polarisierbarkeit zukommt („Exaltation“ bei der Berechnung der Molrefraktionen). Die gegenseitige Beeinflussung der Gruppen scheint sich tatsächlich bei Molekülen mit ununterbrochenen Systemen von konjugierten Doppelbindungen, wie z. B. bei den von KUHN[1]) untersuchten Diphenylpolyenfarbstoffen ($C_6H_5 . (CH=CH—CH=CH)_n . C_6H_5$) über sehr lange Ketten[2]) zu erstrecken. Für solche Moleküle wäre im Sinne des oben über die Theorie der atomaren Dipole Gesagten ein Ansteigen der Depolarisationsgrade über den bisher beobachteten Maximalwert von 0·15 zu erwarten. Doch liegen diesbezügliche Messungen noch nicht vor[3]).

3. Molekülstruktur und Lichtzerstreuung.

Nachdem wir diese grundlegenden Voraussetzungen der SILBERSTEINschen Theorie diskutiert haben, können wir betrachten, welche Schlüsse aus den gemessenen Depolarisationsgraden bezüglich der Molekülstrukturen gezogen werden können. Wir beginnen mit den Arbeiten von CABANNES, HAVELOCK und RAMANATHAN, die auf Grund von Gleichungen von der Art unserer Formeln (6) und (7) quantitative Berechnungen durchgeführt haben. Wenn wir die Gleichungen (6) und (7), die nur den Fall des zweiatomigen Moleküls behandeln, auf ein n-atomiges Molekül verallgemeinern, so haben wir als die Depolarisation bestimmende Molekülkonstanten die drei Hauptachsen des optischen Deformationsellipsoids b_1, b_2 und b_3, die Atomabstände r und die in den Einzelatomen primär induzierten n-Momente α_I bis α_n.

---

[1]) R. KUHN, Helv. chim. Acta **11**, 87, 116, 123. 1928. [2]) Bei Unterbrechung des Systems der konjugierten Doppelbindungen durch partielle Hydrierung ändern sich die physikalischen Eigenschaften fundamental (siehe R. KUHN, loc. cit., S. 125) im Sinne einer wesentlich geringeren gegenseitigen Beeinflussung der endständigen Gruppen. [3]) Bei den Abweichungen von der Vektorzusammensetzung der Momente bei einfachen disubstituierten Benzolen, die auf gegenseitige Induktion durch den Benzolring zurückgeführt werden (siehe K. HÖJENDAHL, Physikal. Ztschr. **30**, 390. 1929), handelt es sich ebenfalls um einen Einfluss über eine Art von konjugierter Doppelbindung. Bei ebenen Ringen mit einfachen Bindungen sollten Effekte dieser Art verschwinden oder doch erheblich kleiner sein. Eine experimentelle Prüfung an Cyclopentanderivaten führt zur Zeit Herr Dr. DONLE aus.

Wenn wir die b-Werte mit Hilfe der gemessenen Depolarisationsgrade einzeln berechnen wollen, so müssen wir einen Teil der anderen genannten Molekülkonstanten anderweitigen physikalischen Messungen entnehmen. Für die Atomabstände r stehen die verschiedensten Methoden zur Verfügung. Die a-Werte werden meist den Atomrefraktionen entnommen, die ebenso wie die Molrefraktion nach Gleichung (1) die molekulare, hier die atomare Polarisierbarkeit bestimmen sollen. Die Wahl dieser Konstanten bringt aber oft sehr grosse Willkür in die Berechnungen, und zwar sowohl durch die Unsicherheit in den Radien wie in den Atomrefraktionen.

Besonders klar kommt die Berechtigung der zuletzt geäusserten Bedenken bei den Hydridmolekülen wie HCl, H_2O, NH_3, CH_4 und bei der OH-Gruppe zum Ausdruck. Bei Molekülen dieser Art muss nämlich eine Abgrenzung der einzelnen Atombezirke gegeneinander stets willkürlich und undefiniert bleiben. Man wird hier besser mit Pseudoatomen im Sinne des Grimmschen Hydridverschiebungssatzes[1]) zu rechnen haben, deren Anisotropie sich auf Grund der Theorie der atomaren Dipole nur mit Hilfe willkürlicher Annahmen berechnen lässt, um so mehr, als in der Existenz permanenter Dipole in den meisten dieser „Pseudoatome" eine vorgegebene Asymmetrie der Ladungsverteilung zutage tritt.

Als erstes Beispiel von Berechnungen an zweiatomigen Molekülen seien die am gasförmigen HCl diskutiert, bei dem die ebengenannten Schwierigkeiten in der Anwendung der Theorie der atomaren Dipole besonders klar zutage treten.

Havelock, der eine Berechnung an HCl auf Grund der Gleichungen (6) und (7) durchgeführt hat, nimmt bei seinen Berechnungen den Atomabstand r als bekannt an; er setzt ihn auf Grund spektroskopischer Daten $= 1{\cdot}17 \cdot 10^{-8}$ cm. Er kommt dann unter Benutzung des gemessenen Depolarisationswertes $\Delta = 0{\cdot}008$[1]) und der Molrefraktion des Gesamtmoleküls zu den folgenden Daten:

$$AR_{Cl^-} = 6{\cdot}13$$
$$AR_{H^+} = 0{\cdot}131$$

(AR = Atomrefraktion). Diese Atomrefraktion für H legt Havelock allen seinen Berechnungen an Hydriden zugrunde. Er diskutiert jedoch selbst bereits die Unsicherheit, die in dem Begriff eines endlichen Refraktionswertes des H-Ions liegt. Uns erscheint physi-

[1]) H. G. Grimm, Z. Elektrochem. 31, 474. 1925.

kalisch definiert allein die Annahme von FAJANS und JOOS, die dem H-Ion die Atomrefraktion Null zuschreiben. Geht man nicht von der streng heteropolaren Auffassung des HCl-Moleküls aus, sondern nimmt an, dass der H-Kern sich innerhalb der Elektronenhülle des Cl-Ions befindet, so erscheint es immer willkürlich, welchen Wert man der Refraktion des Wasserstoffs zuschreiben muss. Gleichzeitig wird der Begriff des Einzelatoms und seines Radius verwaschen und undefiniert. Willkürfrei kann daher nur eine solche Betrachtung sein, die HCl als polarisierbares, anisotropes Pseudoatom betrachtet. Der einzige Schluss, den man aus dem kleinen[2]) Depolarisationsgrad des HCl mit Sicherheit ziehen kann, ist der, dass das HCl-Molekül ($\Delta = 0.007$ bzw. 0.013) bezüglich seines Symmetriegrades dem Argon ($\Delta = 0.0055$) bereits recht nahe steht in guter Übereinstimmung mit der Anschauung eines in der Elektronenhülle des Chlors befindlichen H-Kerns.

Ungeachtet dieser Bedenken legt HAVELOCK jedenfalls, wie bereits gesagt, den aus HCl errechneten AR_H-Wert seinen weiteren Rechnungen an den Hydriden zugrunde, und findet meist schlechte Übereinstimmung seiner Resultate mit den Beobachtungen. Dies spricht aber nicht gegen die Brauchbarkeit der SILBERSTEINschen Vorstellung, besonders deshalb, weil bei der Berechnung an Hydriden, in der Art, wie es HAVELOCK macht, in der Auswahl der bei den Berechnungen verwandten experimentell ermittelten Atomradien ein grosser Spielraum besteht. Dies zeigt z. B. die Tabelle 4 am Beispiel des HCl.

Tabelle 4.

		A	A	B	C	D
Atomabstand	r	1·276	1·34	1·425	1·625	2·09
Atomrefraktion H^+ .	(AR_{H^+})	0·185	0·242	0·250	0·55	1·283
Atomrefraktion Cl^- .	(AR_{Cl^-})	7·99	8·03	8·07	7·91	7·704

A. Aus Bandenspektren.
B. Aus der VAN DER WAALSschen Gleichung (b aus v_{kr}).
C. Aus der VAN DER WAALSschen Gleichung (b aus p_{kr} und T_{kr}).
D. Aus Molvolum im flüssigen Zustand bei T_{kr}.

Man ersieht aus der Tabelle 4, dass auf Grund der verschiedenen Werte der Atomabstände AR_H von 0·185 bis 1·283 variieren kann.

[1]) Der Δ-Wert ist experimentell nicht sehr sicher. Es findet RAO 0·006, RAMANATHAN 0·01 und als Mittelwert gibt CABANNES 0·007 an. Mit Hilfe des KERR-Effekts berechnet man (siehe Abschn. 5) Δ zu 0·013. [2]) Nach den Edelgasen und CCl_4 hat HCl den kleinsten Depolarisationsgrad.

Während nun, wie aus unseren bisherigen Betrachtungen hervorgeht, bei den Hydriden die Voraussetzungen der Theorie der atomaren Dipole keineswegs erfüllt sind, treffen bei den von RAMANATHAN und CABANNES behandelten zweiatomigen Molekülen N_2, O_2 und H_2 diese Voraussetzungen wesentlich besser zu. Es wäre also eine gute Übereinstimmung der experimentell gefundenen Daten mit den von RAMANATHAN auf Grund der Beziehung der Gleichungen (6) und (7) berechneten Werten zu erwarten. Die Berechnungen von CABANNES und RAMANATHAN geben in der Tat eine recht gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung, wie Tabelle 5 zeigt[1]).

Tabelle 5.

	CABANNES		RAMANATHAN		r auf Grund anderer physikalischer Daten				
	Δ beob.	r ber.	Δ beob.	r ber.	Kristallgitter	Viscosität	Wärmeleitfähigkeit	Diffusion	BOYL-MAR.
H_2	0·027	1·44	0·037	1·37	—	1·36	1·36	1·36	1·27
O_2	0·064	1·56	0·089	1·46	1·30	1·81	1·81	1·82	1·70
N_2	0·036	1·61	0·0406	1·90	1·36	1·89	1·89	1·92	1·78
Cl_2	0·043	2·35	—	—	2·10	2·70	—	—	—

Im Gegensatz zu dieser aus der Tabelle hervorgehenden einigermassen guten Übereinstimmung zwischen Berechnung und Experiment haben wir im Falle des NO ($\Delta = 0{\cdot}026$) und des CO ($\Delta = 0{\cdot}021$) auffallende Diskrepanzen[2]), die die obigen kleinen Abweichungen weit übertreffen. CABANNES schliesst daraus, dass beim Zusammentritt von N und O bzw. C und O zu NO bzw. CO tiefgreifende Veränderungen in den Atomeigenschaften von N und O bzw. C und O stattfinden müssen. Dies deckt sich bei CO und NO mit den spektroskopischen Befunden[3]), die zeigen, dass bei diesen Molekülen die beiden Kerne N^{5+} und O^{6+} bzw. C^{4+} und O^{6+} von einer gemeinsamen Elektronenschale umgeben sind, so dass hier wieder der Begriff des Einzelatoms seinen Sinn verliert. Die Berechnungen von CABANNES und

[1]) Die Werte r_{ber} sind nach den Gleichungen (6) und (7) unter Zugrundelegung der experimentell gemessenen Δ-Werte und der bekannten Molrefraktionswerte berechnet. [2]) Bei den von N_2 und O_2 her bekannten Abständen würde man $\Delta \sim 0{\cdot}05$ erwarten. [3]) R. T. BIRGE, Physical Review (2) 28, 1157. 1926. R. MECKE und M. GUILLERY, Physikal. Ztschr. 28, 479, 514. 1927. N_2 ist aber auf Grund dieser Befunde dem CO analog.

Ramanathan können also als eine weitere Bestätigung der spektroskopischen Befunde über die hier vorliegende Art der chemischen Bindung angesehen werden.

Bei den drei- (und mehr-)atomigen Molekülen spielt der (bzw. die) Winkel 2β zwischen den beiden Verbindungslinien des Zentralatoms mit den beiden äusseren Atomen eine Rolle. Havelock findet für dreiatomige Moleküle, indem er von der Vorstellung der induzierten atomaren Dipole ausgeht, folgende Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned}
b_1 &= \frac{\left(1-\frac{\alpha_1}{8r^3\sin\beta}\right)\left\{2\alpha_1+\alpha_2-\frac{\alpha_1\alpha_2}{r^3}\left(\frac{1}{4\sin^3\beta}+4-12\sin^2\beta\right)\right\}-36\frac{\alpha_1^2\alpha_2}{r^6}\sin^2\beta\cos^2\beta}{\left(1-\frac{\alpha_1}{8r^3\sin^3\beta}\right)\left\{1-\frac{\alpha_1}{4r^3\sin^3\beta}-\frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6}(1-3\sin^2\beta)^2\right\}-18\frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6}\left(1-\frac{\alpha_1}{4r^3\sin^3\beta}\right)\sin^2\beta\cos^2\beta}\\
b_2 &= \frac{\left(1+\frac{\alpha_1}{4r^3\sin^3\beta}\right)\left\{2\alpha_1+\alpha_2+\frac{\alpha_1\alpha_2}{r^3}\left(\frac{1}{8\sin^3\beta}-4+12\cos^2\beta\right)\right\}-36\frac{\alpha_1^2\alpha_2}{r^6}\sin^2\beta\cos^2\beta}{\left(1+\frac{\alpha_1}{4r^3\sin^3\beta}\right)\left\{1+\frac{\alpha_1}{8r^3\sin^3\beta}-\frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6}(1-3\sin^2\beta)^2\right\}-18\frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6}\left(1+\frac{\alpha_1}{8r^3\sin^3\beta}\right)\sin^2\beta\cos^2\beta}\\
b_3 &= \frac{2\alpha_1+\alpha_2+\frac{\alpha_1\alpha_2}{r^3}\left(\frac{1}{8\sin^3\beta}-4\right)}{1+\frac{\alpha_1}{8r^3\sin^3\beta}-2\frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6}},
\end{aligned}\right\} \quad (8)$$

worin β der halbe Winkel zwischen den Verbindungslinien des Zentralatoms mit den beiden äusseren Atomen ist.

Es ist also prinzipiell möglich, β auf Grund der Gleichungen (8) zu berechnen. Dabei müssen wir aber bei der Diskussion solcher von Havelock[1]) an den Hydriden H_2O, H_2S und NH_3 ausgeführten Rechnungen an den von uns bereits oben bei den zweiatomigen Hydriden geäusserten Bedenken festhalten. Havelock berechnet für H_2O unter Annahme einer gestreckten Form den Depolarisationsgrad $\Delta = 0{\cdot}107$. Wenn er ein gewinkeltes Modell zugrunde legt, findet er für $\beta = 32°$ einen Depolarisationsgrad $\Delta = 0{\cdot}033$ und $\beta = 55°$, $\Delta = 0{\cdot}038$[2]). Das Experiment spricht, wie die Messungen von Rao[3]) zeigen, der beim Wasser $\Delta = 0{\cdot}02$ gemessen hat, für die gewinkelte Form. Die Messung des Depolarisationsgrades gibt also einen selbständigen Beweis für das gewinkelte[4]) H_2O-Modell. Eine Entscheidung über den Winkelwert ist noch nicht möglich, da die Messungen der Depolarisationsgrade dazu noch nicht genau genug sind und die oben geäusserten Bedenken quantitative Winkelberechnungen illusorisch machen.

[1]) T. H. Havelock, loc. cit. [2]) Die beiden Winkelwerte sind die von Hund (Z. Physik **31**, 81. 1925) für Wasser errechneten. [3]) R. Rao, Ind. Journ. Phys. **2**, 62. 1927. [4]) F. Hund, loc. cit.

Für NH_3 erhält Havelock unter Zugrundelegung der von Hund[1]) angegebenen pyramidalen Struktur und den von Hund gegebenen Abstandswerten, wie zu erwarten (Wasserstoff!), ebenfalls eine schlechte Übereinstimmung zwischen Δ ber. und Δ exp. (Δ ber. $= 0{\cdot}0035$, Δ exp. $= 0{\cdot}013$)[1]).

Bei den von Cabannes[2]), Ramanathan[2]) und Havelock behandelten wasserstofffreien Molekülen N_2O, CO_2 und CS_2 haben wir eine einigermassen befriedigende Übereinstimmung der berechneten Werte mit dem Experiment, wie Tabelle 6 zeigt.

Tabelle 6.

	Δ berechnet Cabannes	Δ berechnet Ramanathan	Δ experimentell
N_2O	0·133	0·157	0·125
CO_2	0·094	0·108	0·098
CS_2	0·125	0·125	0·115

Die Berechnungen sind alle unter Annahme einer vollständig gestreckten Molekülform gemacht, die für CO_2 inzwischen auch anderweitig bereits sichergestellt ist[3]). CS_2 kann in Analogie zu CO_2 ebenfalls als geradlinig angesehen werden[4]). Dasselbe gilt wohl wenigstens annähernd auch für N_2O, das ein Dipolmoment nur sehr geringer Grösse hat[5]). Es muss aber hier betont werden, dass die bei der Be-

[1]) Siehe jedoch auch später (Abschnitt 5). [2]) J. Cabannes, loc. cit. K. Ramanathan, loc. cit. [3]) K. L. Wolf, Z. physikal. Chem. **131**, 90. 1927. H. A. Stuart, Z. Physik **47**, 457. 1928. Aus Rasettis Messungen des Raman-Effekts von CO_2 folgt in Bestätigung von Euckens Deutung des ultraroten Absorptionsspektrums (Z. Physik **37**, 714. 1926) ebenfalls das gestreckte Modell. Siehe Rasetti, Nature **123**, 204. 1929. Gosh und Mahanti, Nature **124**, 92. 1929. [4]) C. T. Zahn findet für CS_2 $\mu = 0{\cdot}33^{-18}$ [Physical Review (2) **32**, 497. 1928]; doch ergibt sich aus seinen Messungen bei Annahme dieses Wertes eine unmöglich kleine Verschiebungspolarisation ($n_\infty^2 - 1 = 0{\cdot}002798$). Berücksichtigt man, dass die wahre Dampfdichte etwa 2% grösser sein dürfte, als nach der van der Waalsschen Zustandsgleichung berechnet ist und zieht man ferner ein kleines Ultrarotglied von der Grösse wie bei CO_2 in Rechnung, so stehen die Zahnschen Messungen mit dem Wert 0 nicht im Widerspruch. [5]) v. Braunmühl, Physikal. Ztschr. **28**, 141. 1927. Der geringe gemessene Wert ($0{\cdot}25 \cdot 10^{-11}$) schliesst wohl der Wert 0 nicht aus. Falls das kleine Moment aber reell sein sollte, so könnte es auch für die gestreckte unsymmetrische Form sprechen. Anmerkung bei der Korrektur: Neuen Messungen von Gosh, Mahanti und Mukherjee (Temperaturabhängigkeit von ε; Z. Physik **58**, 200. 1929) ergeben sowohl für CS_2 wie für NO_2 das Moment 0.

rechnung benutzten Formeln gegen kleine Winkeländerungen sehr unempfindlich sind. Soweit es sich jedoch um grössere Winkeldifferenzen[1]) handelt, wie sie meist diskutiert werden (90°, also gestreckte Form und 55°, also Tetraederwinkel der organischen Chemie), können Rechnungen der obigen Art zur Entscheidung von Winkelungsfragen bei Molekülmodellen herangezogen werden.

Neben diesen einfachen Molekülen sind auch organische Moleküle hinsichtlich der Zusammenhänge zwischen Molekularstruktur und Depolarisationsgrad auf Grund der Theorie der atomaren Dipole diskutiert worden[2]). Wir beginnen mit den Paraffinen. Über das erste Glied der Reihe der normalen gesättigten Kohlenwasserstoffe, das Methan, ist das Wesentliche bereits oben (S. 171) gesagt worden. Uns interessiert hier vor allem die beim Kohlenstoffoktett zu erwartende schwache Anisotropie, die, auch wenn man die bezüglich des RAMAN-Effekts geäusserten Bedenken berücksichtigt, jedenfalls vorhanden sein dürfte. Sie sollte ebenso wie bei den Edelgasen, für die die wellenmechanisch errechnete Kugelsymmetrie offenbar nur als erste Näherung gilt, und in etwa gleicher Grösse existieren. Diese den abgeschlossenen Oktetts zuzuschreibende schwache Anisotropie können wir mit dem von CABANNES eingeführten Begriff der „atomaren Anisotropie des C-Atoms" identifizieren, den er bei der Diskussion der Anisotropie der Kohlenwasserstoffmoleküle als Korrektionsglied in Rechnung setzt. Dieses Korrektionsglied, das CABANNES generell $=0{\cdot}005$ setzt, dürfte aber sehr stark variabel sein, wenn das im CH_4 und CCl_4 symmetrische Oktett bei teilweisem Ersatz der H- bzw. Cl-Atome durch CH_3-Gruppen oder andere organische Radikale in seiner Symmetrie gestört wird. So ist z. B. die Ladungsverteilung in dem an andere C-Atome gebundenen CH_3- bzw. CH_2-Oktett unsymmetrisch, wie z. B. aus dem Umstand hervorgeht, dass die CH_3-Gruppe als polare Gruppe in unpolaren Molekülen auftritt (Dipolmoment bei Toluol)[3]).

---

[1]) Siehe z. B. H_2O $\beta = 90°$ und 55° auf S. 181. [2]) CABANNES, loc. cit., S. 135 ff. [3]) Die Ladungsverteilung in der an ein anderes Kohlenstoffatom gebundenen CH_3-Gruppe ist unsymmetrisch. Die Ladungsverteilungen in der an andere Reste gebundenen CH_2-Gruppe müssen ebenfalls als unsymmetrisch angesehen werden (bei C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 2151. 1924. SMYTH und STOOPS, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1883. 1928. Ferner besonders P. DEBYE, Polare Molekeln. Leipzig 1929, S. 58 ff.). Aus Gründen dieser Art ist es zu verstehen, dass CABANNES (loc. cit., S. 129 ff.) beim CH_3Cl und CCl_3H nicht in Einklang mit der Berechnung kommt.

Wenn nun CABANNES beim Propan auf Grund der Theorie der atomaren Dipole aus den gemessenen Depolarisationswerten auf eine gerade Kohlenstoffkette schliesst, so ist dieser Schluss nicht als gerechtfertigt anzusehen, da CABANNES bei seiner Berechnung die CH_2- und CH_3-Gruppe als bezüglich ihrer Anisotropie vollständig gleiche Gruppen behandelt, indem er beiden Gruppen die Asymmetrie des Tetrachlorkohlenstoffs zuschreibt[1]. Man müsste hier vielmehr mit CH_2 und CH_3 als verschiedenartigen Pseudoatomen rechnen, Propan also wie ein Molekül der Form ABA behandeln. Solange aber über die Polarisierbarkeit der beiden Gruppen und über deren Anisotropie keine sicheren Annahmen gemacht werden können, sind Modellberechnungen mit Hilfe der Lichtzerstreuung allein am Propan wertlos[1]).

CABANNES betrachtet dann noch eine Reihe weiterer organischer Moleküle und kommt dort fast überall zu Resultaten, die mit der klassischen Stereochemie (Valenzwinkel am $C \sim 110°$) in Übereinstimmung sind. Dabei ist zu bemerken, dass z. B. im Falle der Fettsäuren CABANNES[2]) bei seinen Berechnungen unter den vielen durch die freie Drehbarkeit bedingten Lagen nur die Lagen berücksichtigt, bei der alle C-Atome in e i n e r Ebene liegen und diese zudem nur teilweise.

Bei Vergleich der Paraffine mit anderen homologen Reihen, z. B. den Alkoholen und Fettsäuren, ergeben sich noch eine Reihe von Widersprüchen[3]).

---

1) Für Moleküle mit längerer unverzweigter Kohlenwasserstoffkette $[CH_3(CH_2)_nCH_3]$ fallen bei den vielen CH_2-Gruppen die beiden endständigen CH_3-Gruppen nicht mehr wesentlich ins Gewicht. Insofern haben CABANNES Rechnungen bezüglich des Grenzwertes, dem die Anisotropie mit wachsender Kettenlänge zustrebt, von diesem Gesichtspunkt aus keine Bedenken. Sein quantitatives Resultat muss jedoch als willkürlich bezeichnet werden infolge der Wahl der vorgegebenen Anisotropie der CH_2-Gruppe (bei CABANNES Anisotropie des C-Atoms). Ferner ist zu bemerken, dass die Annahme des bei Octan gemessenen Depolarisationsgrades als (annähernder) Grenzwert nach den vorliegenden Messungen keineswegs berechtigt erscheint. Eine bessere Basis bietet sich hier bei der Diskussion der KERR-Effekte (siehe Abschn. 5). — Es sei hier ferner noch bemerkt, dass bei Molekülen mit sehr vielen Kohlenstoffatomen mit vollkommen freier Drehbarkeit nicht, wie CABANNES es vermutet, praktisch der Wert $\Delta = 0$ folgt, da der gemessene Wert ja einen Mittelwert gibt über Moleküle mit sehr grossem und mit sehr kleinem Δ als Extremwerten. 2) CABANNES, loc. cit., S. 140. 3) Näheres siehe bei CABANNES, loc. cit., S. 139 bis 140.

Ausser mit Hilfe der Theorie der atomaren Dipole[1]) kann man bei einigen organischen Molekülen schon rein anschaulich die gemessenen Δ-Werte auf Grund der Tetraedervorstellung der organischen Chemie verstehen, wie z. B. aus dem Vergleich der normalen mit den ihnen isomeren verzweigten Alkoholen hervorgeht (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7.

Stoff	Formel	$100\,\Delta$
Butylalkohol	$H_3C-CH_2 . CH_2 . CH_2OH$	1·7
Isobutylalkohol	H_3C H_3C $>CH . CH_2OH$	0·8
Tertiärbutylalkohol .	H_3C H_3C-COH . . . . H_3C	0·7
Amylalkohol	$H_3C \cdot CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2OH$.	1·3
Isoamylalkohol	H_3C H_3C $>CH-CH_2-CH_2OH$	1·1

Ferner sei auf das Anwachsen der Depolarisationsgrade beim Übergang von gesättigten zu ungesättigten Molekülen hingewiesen (siehe Tabelle 8). Es geht parallel mit dem Anwachsen der Molrefraktion und ist ohne weiteres auf Grund der aus der Erhöhung der Atomrefraktionen folgenden grösseren Polarisierbarkeit der doppelt gebundenen C-Atome zu verstehen, wobei dieser Zuwachs der Polarisierbarkeit wohl nur oder überwiegend in einer Richtung ($C \rightarrow C$) erfolgt (also unmittelbare Anisotropie der Polarisierbarkeit in der $C=C$-Gruppe).

Tabelle 8.

$100\,\Delta$		
Äthan 1·6	Äthylen 3·0	Acetylen 12·0
Isopentan 1·3	Isoamylen 2·4	
Cyclohexan 1·0	Cyclohexen 2·2	Benzol 4·45
	Methylcyclohexen 2·2	Toluol 4·3

[1]) Berechnungen für Benzol und Cyclohexan hat auf Grund der Theorie der atomaren Dipole RAMANATHAN (Proc. Royal Soc. London A **110**, 123. 1926) durchgeführt. Diese sind aber bereits in ihren Voraussetzungen unsicher.

Weitergehende Schlüsse sind im Falle der organischen Moleküle fast immer erst unter Zuhilfenahme der KERR-Konstanten möglich. Einiges hierüber soll im übernächsten Kapitel folgen.

4. Elektrischer Kerr-Effekt.

Die in den vorhergehenden Abschnitten aus dem Depolarisationsgrad des gestreuten Lichts hinsichtlich der Molekülstruktur gezogenen Schlüsse können bestätigt und erweitert werden durch eine molekulartheoretische Auswertung der elektrischen Doppelbrechung, des elektrischen KERR-Effekts. Das Zustandekommen einer Doppelbrechung im elektrischen Feld erklärt die Theorie auf derselben Grundlage wie die Depolarisation des gestreuten Lichts, nämlich durch die Anisotropie der Polarisierbarkeit der Moleküle[1]). Im äusseren elektrischen Feld sind die Moleküle bestrebt, Lagen kleinster potentieller Energie anzunehmen. Bei Molekülen ohne permanente Dipole sind diese Lagen kleinster potentieller Energie dadurch gegeben, dass das Produkt aus induziertem Moment und äusserer Feldstärke ein Maximum ist, also dadurch, dass die Moleküle mit ihrer Achse grösster Polarisierbarkeit in Richtung des äusseren Feldes liegen. Bei Dipolmolekülen, in denen die Momentrichtung keineswegs mit der Achse grösster Polarisierbarkeit zusammenfallen muss, kommt dazu die richtende Wirkung des äusseren Feldes auf den permanenten Dipol, die meist überwiegend in Erscheinung tritt. Die Ausrichtung der anisotropen Moleküle im elektrischen Feld bewirkt aber eine Doppelbrechung. Eine direkte Temperaturabhängigkeit des KERR-Effekts ist dabei dadurch gegeben, dass die Wärmebewegung sich der richtenden Wirkung des äusseren Feldes überlagert.

Die exakte Behandlung des KERR-Effekts ist für momentlose Moleküle von LANGEVIN[2]), für Dipolmoleküle von BORN[3]) und GANS[4]) gegeben worden. Nach der LANGEVIN-BORN-GANSschen Theorie in der

---

[1]) Wir berücksichtigen hier nur die Orientierungstheorie des KERR-Effekts. Die von dieser grundsätzlich verschiedene Theorie von VOIGT interessiert im Zusammenhang mit den hier zu behandelnden Fragen nicht unmittelbar. Über den Einfluss der von ihr betrachteten Erscheinungen siehe die Artikel von HERZFELD (im Handb. d. Physik **22**. 490. 1927) und besonders von LADENBURG (in dem Lehrbuch der Physik von MÜLLER-POUILLET, Bd. II, 2, 11. Aufl. Braunschweig 1929).

[2]) P. LANGEVIN, Radium **7**, 249. 1910. C. r. **151**, 475. 1910. Den gleichen Ansatz wie bei LANGEVIN, etwas allgemeiner, siehe in der Diss. von A. ENDERLE. Freiburg 1912.

[3]) M. BORN, Ann. Physik (4) **55**, 177. 1918.

[4]) R. GANS, Ann. Physik (4) **64**, 481. 1921.

Formulierung von DEBYE [1]) ist die KERR-Konstante, die definiert ist durch die Gleichung (9):

$$B = \frac{n_p - n_s}{\lambda E^2} \quad \text{oder} \quad K = \frac{B\lambda}{n} = \frac{n_p - n_s}{n E^2}, \tag{9}$$

bestimmt durch die Beziehung

$$\left. \begin{aligned} K = \frac{B\lambda}{n} &= \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{4\, n^2 \alpha} \left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 (\Theta_1 + \Theta_2) \\ &= \frac{\pi N}{3\, n^2} (n^2+2)^2 \left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 (\Theta_1 + \Theta_2) = K_1 + K_2, \end{aligned} \right| \tag{10}$$

oder für Gase

$$K = B\lambda = 3\,\pi N (\Theta_1 + \Theta_2). \tag{10a}$$

Darin bedeuten

$$\Theta_1 = \frac{1}{45\,k T}[(a_1 - a_2)(b_1 - b_2) + (a_2 - a_3)(b_2 - b_3) + (a_3 - a_1)(b_3 - b_1)] \tag{11a}$$

$$\Theta_2 = \frac{1}{45\,k^2 T^2}[(\mu_1^2 - \mu_2^2)(b_1 - b_2) + (\mu_2^2 - \mu_3^2)(b_2 - b_3) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(b_3 - b_1)]. \tag{11b}$$

Ferner sind n_p und n_s die Brechungsindices für Licht, dessen elektrischer Vektor parallel bzw. senkrecht zum statischen elektrischen Feld schwingt. n ist der Brechungsexponent im feldfreien Medium, λ die Wellenlänge des benutzten Lichts im Vakuum, E die äussere elektrische Feldstärke in CGS-Einheiten, α die durch Gleichung (1a) definierte mittlere Polarisierbarkeit, k die BOLTZMANNsche Konstante und T die absolute Temperatur. Die μ_i sind die Komponenten des permanenten Moments μ bezogen auf ein molekülfestes Koordinatensystem. Die a_i sind die Komponenten des Deformationsellipsoids, ebenfalls auf das molekülfeste Koordinatensystem bezogen. Sie charakterisieren die Beweglichkeit der Ladungen im Molekül für den Fall des statischen Feldes, bestimmen also die Komponenten des im statischen Fall vom Felde 1 im Molekül induzierten Moments. Die b_i sind entsprechende Konstanten für den Fall eines Wechselfeldes und sind demgemäss $f(\lambda)$. Sie sind die bereits S. 167 eingeführten Hauptachsen des optischen Polarisationsellipsoids. Das molekülfeste Koordinatensystem ist somit so gewählt, dass seine Achsen mit den Achsen des Ellipsoids der optischen Polarisierbarkeit zusammenfallen.

---

[1]) P. DEBYE, Handb. d. Radiol. **6**, 754 ff. Leipzig 1925. Ferner sei hier noch auf den Artikel von SZIVESSY (im Handb. d. Physik **21**, 743 ff. Berlin 1929) verwiesen.

Eine modellmässige Auswertung der Gleichungen (10) und (11) hat meist nur Aussicht auf Erfolg, wenn einige der verschiedenen in sie eingehenden Molekülkonstanten bereits auf anderem Wege, z. B. durch Dipolmomentmessungen und Depolarisationsmessungen des gestreuten Lichts ermittelt sind. Eine exakte Auswertung ist nur an Gasen und Dämpfen möglich, da bei der Ableitung der Gleichung (10) vorausgesetzt wurde, dass die Moleküle sich gegenseitig nicht stören, und dass für das am Molekül angreifende Feld F gilt:

$$F = E + \frac{4\pi}{3} P = E\left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right).$$

In Flüssigkeiten sind diese Voraussetzungen nicht mehr gegeben (Assoziation, Unsicherheit hinsichtlich des inneren Feldes). Jedoch ist auch hier in vielen Fällen eine qualitative Anwendung der Theorie erlaubt, wie wir später rechtfertigen werden.

Zunächst wollen wir die Gleichung (10) und besonders die physikalische Bedeutung der Konstanten Θ_1 und Θ_2 diskutieren. Dabei können wir eine Vereinfachung machen. Es kann nämlich in den meisten Fällen, worauf zuerst GANS[1]) hinwies, exakt oder doch in erster Näherung vorausgesetzt werden, dass

$$\frac{a_i}{b_i} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} : \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \tag{12a}$$

bzw. bei Dipolmolekülen[2])

$$\frac{a_i}{b_i} = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} : \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \tag{12b}$$

ist. Dann wird

$$\Theta_1 = \frac{1}{45\,kT} \cdot \frac{(n_\infty^2 - 1)(n^2 + 2)}{(n_\infty^2 + 2)(n^2 - 1)} [(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2]. \tag{13}$$

Nun folgt ferner für die Depolarisation von Gasen aus (2):

$$9\alpha^2 \cdot \frac{10\,\Delta}{6 - 7\,\Delta} = \frac{81}{16\pi^2 N^2}\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)^2 \frac{10\,\Delta}{6 - 7\,\Delta} = [(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2]. \tag{2'}$$

Aus (2′) und (13) erhält man, wenn man noch $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ und $\frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2}$ durch $\frac{2}{3} \cdot (n - 1)$ bzw. $\frac{2}{3} \cdot (n_\infty^2 - 1)$, $(\varepsilon + 2)$ durch 3 und das n im Nenner durch 1 ersetzt, was bei Gasen zulässig ist:

---

[1]) R. GANS, Ann. Physik (4) 65. 97. 1921. [2]) n_∞^2 ist nur durch die von der Elektronenverschiebungs- und Atomverschiebungspolarisation herrührenden Beiträge zur Molekularpolarisation bestimmt, während bei Dipolmolekülen in ε noch die Dipolorientierung sich äussert.

$$\text{Gase}\left|\begin{array}{l}\Theta_1 = \dfrac{(n-1)(n_\infty - 1)}{2\pi^2 N^2 k T}\cdot\dfrac{\Delta}{6-7\Delta} \qquad (14)\\ \text{und}\\ K_1 = \dfrac{3}{2}\,\dfrac{(n-1)(n_\infty-1)}{\pi N k T}\cdot\dfrac{\Delta}{6-7\Delta}. \qquad (15)\end{array}\right.$$

Für ideale Gase folgt daraus für einen Druck von 760 mm und beliebige Temperatur:

$$K_1 = 4{\cdot}75\cdot 10^{-7}(n-1)(n_\infty - 1)\cdot\frac{\Delta}{6-7\Delta},$$

wobei für n und n_∞ die Werte für die betreffende Temperatur einzusetzen sind, während Δ von der Temperatur im wesentlichen unabhängig sein dürfte.

Auf die Gleichungen (14) bis (15) werden wir uns bei der Diskussion des Beobachtungsmaterials an Gasen später stützen. Bei Flüssigkeiten gestaltet sich die Beziehung zwischen Depolarisation und KERR-Effekt etwas anders, da dann an Stelle von (2'), wie GANS[1]) zeigte, folgende Beziehung zu treten hat:

$$\frac{10\,\Delta}{6-7\Delta} = \frac{16\,\pi^2 N}{81\,k T\beta}\cdot\left(\frac{n^2+2}{n^2-1}\right)^2[(b_1-b_2)^2+(b_2-b_3)^2+(b_3-b_1)^2]\left(\frac{3}{n^2+2}\right)^2, \quad (2'')$$

in der β die isotherme Kompressibilität der Flüssigkeit bedeutet. Auch Gleichung (13) gilt ihrer Ableitung nach streng nur für Gase. Wir können sie aber in vielen Fällen wenigstens näherungsweise auch für Flüssigkeiten als gültig betrachten[2]) und somit das mit ihrer Hilfe an Flüssigkeiten bestimmte Θ_1 zu Moleküldiskussionen verwenden. Kombination von (2'') und (13) ergibt dann die den Gleichungen (14) und (15) entsprechenden Gleichungen (16) und (17):

$$\text{Flüssig-keiten}\left|\begin{array}{l}\Theta_1 = \dfrac{9\beta}{8\pi^2 N}\,\dfrac{(n^2-1)(n_\infty^2+1)}{(n^2+2)(n_\infty^2+2)}\cdot\dfrac{\Delta}{6-7\Delta}\cdot\left(\dfrac{n^2+2}{3}\right)^2. \qquad (16)\\ K_1 = \dfrac{\beta}{24\pi N^2}\,\dfrac{(\varepsilon+2)^2(n^2+2)(n^2-1)(n_\infty^2-1)}{(n_\infty^2+2)}\cdot\dfrac{\Delta}{6-7\Delta}\cdot\left(\dfrac{n^2+2}{3}\right)^2. \quad (17)\end{array}\right.$$

---

[1]) R. GANS, Z. Physik **17**, 353. 1923. Der Faktor $\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2$ in (2'') ist unsicher. Er kann zwischen $\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2$ und 1 variieren (siehe ROCARD, C. r. **181**, 212. 1925. J. phys. Rad. (6) **5**, 280. 1924). Ferner K. RAMANATHAN, Ind. Journ. Phys. **1**, 413. 1927. R. DE MALLEMANN, C. r. **180**, 2035. 1925.

[2]) Vor allem bei nichtassoziierenden, also in der Hauptsache bei dipollosen Flüssigkeiten und bei verdünnten Lösungen von Dipolsubstanzen in dipollosen Lösungsmitteln, wo sowohl die durch die Assoziation wie durch das innere Feld bedingte Unsicherheit sehr gering ist.

Für ideale Gase, bei denen $\left(\frac{n^2+2}{3}\right) \sim 1$ und $\beta = \frac{1}{kTN}$ ist, gehen (16) und (17) in (14) und (15) über.

Dipollose Moleküle. Die Ableitung der Gleichungen (15) und (17) ist in allgemeiner Form[1]), d. h. für dipollose und Dipolmoleküle gegeben. Eben deshalb wurde überall noch zwischen ε und n_∞^2 unterschieden. Beschränken wir uns auf dipollose Moleküle, so wird nach (11) $K = K_1$ und $\varepsilon = n_\infty^2$ und wir haben die vereinfachten Gleichungen:

$$K = \frac{3}{2} \frac{(n-1)(\sqrt{\varepsilon}-1)}{\pi N k T} \cdot \frac{\Delta}{6-7\Delta} \tag{15'}$$

$$K = \frac{\beta (n^2+2)(n^2-1)(\varepsilon-1)(\varepsilon+2)}{24 \pi n^2} \cdot \frac{\Delta}{6-7\Delta} \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2. \tag{17'}$$

Aus den Gleichungen (13) bis (17) ersehen wir eine Reihe von Tatsachen bezüglich der KERR-Konstanten dipolloser Moleküle. Zunächst zeigt Gleichung (13), dass die KERR-Konstante dipolloser Moleküle stets positiv sein muss[2]). Ferner sehen wir aus derselben Gleichung, dass der Ausdruck

$$[(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2],$$

den wir bei der Lichtzerstreuung als Mass der Anisotropie der Polarisierbarkeit kennzeichneten, direkt und unabhängig von der Methode der Lichtzerstreuung mit Hilfe von KERR-Effektmessungen bestimmt werden kann[3]), wobei besonders zu bemerken ist, dass diese Bestimmung infolge der grossen Fehler, die den Depolarisationsmessungen meist noch anhaften, oft die genauere sein dürfte. Weiterhin zeigen die Gleichungen (15') und (17'), in welcher Weise bei dipollosen Molekülen die KERR-Konstanten mit den Depolarisationsgraden verknüpft sind. Mit ihrer Hilfe kann bei genügend genauen Messungen erkannt werden, in welchen Fällen die allen diesen Gleichungen zugrunde gelegte Voraussetzung (12) zutrifft. Zeigen sich beim Einsetzen der gemessenen K-Werte die Gleichungen (15') oder (17') nicht erfüllt, so muss auf die Gleichungen (10) und (11) zurückgegriffen werden, die dann unter

[1]) Hinsichtlich (17) siehe jedoch Anm. 2 auf S. 204. [2]) Ausser in dem unwahrscheinlichen Falle, in dem in einem Molekül die Achsen der maximalen optischen und elektrischen Polarisierbarkeiten nicht zusammenfallen, wobei ja auch Voraussetzung (12) nicht mehr zutrifft. Siehe dazu R. GANS (Z. Physik 9, 81. 1921), wo das DEBYE-SOMMERFELDsche H_2-Modell als Beispiel dieser Art diskutiert wird. [3]) Dieser Ausdruck kann auch bei Dipolmolekülen aus Messungen des KERR-Effekts gewonnen werden, sobald dort eine Zerlegung in K_1 und K_2 bzw. Θ_1 und Θ_2 gelingt. Näheres siehe weiter unten.

Verwendung der aus der Lichtzerstreuung bekannten optischen Molekülanisotropie in einzelnen Fällen eine gesonderte Bestimmung der Anisotropie der elektrostatischen Polarisierbarkeiten möglich erscheinen lässt. Die einmal festgestellte Abweichung dieser letzteren von der erstgenannten lässt dann Schlüsse zu auf Richtung und Stärke der ultraroten Eigenschwingungen im Molekül.

Dipolmoleküle. Etwas komplizierter als in dem bisher betrachteten Falle dipolloser Moleküle liegen die Verhältnisse bei der Anwendung der Formel (10) auf Dipolmoleküle, da bei diesen im allgemeinen $\Theta_2 \neq 0$ ist. Wir müssen deshalb, falls die gemessenen Kerr-Konstanten für Moleküldiskussionen verwandt werden sollen, eine Zerlegung der gemessenen K-Werte in die beiden Glieder K_1 und K_2, das „Anisotropieglied" und das „Dipolglied", vornehmen, die sich auf zweierlei Weise ermöglichen lässt. Wir können nämlich K_2 aus dem gemessenen K durch Subtraktion des mit Hilfe der Gleichung (15) aus Depolarisationsmessungen bestimmten K_1-Wertes oder auf Grund der verschiedenen Temperaturabhängigkeit von Θ_1 und Θ_2 bzw. von K_1 und K_2 aus der Temperaturabhängigkeit des Kerr-Effekts gewinnen[1]).

Bezüglich K_1 gilt bei Dipolmolekülen, bei denen zwischen ε und n_∞^2 unterschieden werden muss, also die Gleichungen (15) und (17) der Diskussion zugrunde gelegt werden, natürlich im übrigen das gleiche wie bei den bereits besprochenen Molekülen ohne elektrisches Moment. Für K_2 ergeben sich dagegen eine Reihe neuer Gesichtspunkte, die durch die Grösse des permanenten Moments und seine Lage zu den Hauptachsen der Polarisierbarkeit bestimmt werden. Die auffallendste aus den Gleichungen (10) und (11) zu ziehende Folgerung ist die, dass Θ_2 und K_2 im Gegensatz zu Θ_1 und K_1 positiv oder negativ sein kann. Wir müssen demnach erwarten, dass bei Dipolmolekülen je nach Vorzeichen und Absolutwert von Θ_2 die Kerr-Konstante sowohl positive wie negative Werte haben kann, während bei dipollosen Molekülen nur positive Werte für K möglich sein sollen[1]). Diese Forderung der Theorie wird durch das gesamte experimentelle Beobachtungsmaterial an Gasen und Flüssigkeiten bestätigt, was neben der experimentellen Bestätigung der Gleichungen (15) bis (17) als

[1]) Eine andere Möglichkeit ergibt sich nach Raman und Sirkar (Nature **121**, 794. 1928) bei der Untersuchung des Kerr-Effekts mit Wechselfeldern verschiedener Frequenz.

einer der stärksten Beweise der LANGEVIN-BORN-GANSschen Theorie angesehen werden kann.

Das Vorzeichen von K_2 gibt uns Auskunft über die Lage des Moments zu den Achsen der Polarisierbarkeit. Wir übersehen dies in einfacher Weise für den Fall, dass das Molekül hinsichtlich seiner Polarisierbarkeit rotationssymmetrisch ist, d. h., dass etwa $b_2 = b_3$ und $a_2 = a_3$ wird. Es gehen dann die Ausdrücke (10) und (11b) über in:

$$\Theta_2 = \frac{1}{45\,k^2\,T^2}\,[(2\,\mu_1^2 - \mu_2^2 - \mu_3^2)\,(b_1 - b_2)], \tag{18}$$

$$K_2 = \frac{(n^2-1)\,(n^2+2)}{180\,n^2\,\alpha k^2\,T^2}\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 [(2\,\mu_1^2 - \mu_2^2 - \mu_3^2)\,(b_1 - b_2)]. \tag{18'}$$

Infolge der vorausgesetzten Rotationssymmetrie können wir durch Drehen des molekülfesten Achsenkreuzes um b_1 als Symmetrieachse stets erreichen, dass $\mu_2 = \mu_3$ wird, so dass die Gleichungen (18) und (18′) übergehen in die Gleichungen:

$$\Theta_2 = \frac{1}{45\,k^2\,T^2}\,[(2\,\mu_1^2 - 2\,\mu_2^2)\,(b_1 - b_2)] \tag{19}$$

$$K_2 = \frac{(n^2-1)\,(n^2+2)}{180\,n^2\,\alpha k^2\,T^2}\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 [(2\,\mu_1^2 - 2\,\mu_2^2)\,(b_1 - b_2)]. \tag{19'}$$

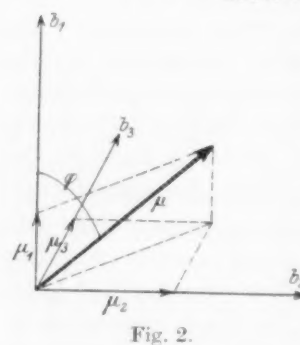


Fig. 2.

Ist φ der Winkel, den μ mit der Symmetrieachse des Rotationsellipsoids bildet, so gilt, wie aus Fig. 2 hervorgeht, die Gleichung (20):

$$\left.\begin{aligned} &1. \quad \mu_2^2 = \mu_3^2 = \frac{\mu^2}{2}\sin^2\varphi \\ &2. \quad \mu_1^2 = \mu^2\cos^2\varphi \end{aligned}\right\}. \tag{20}$$

Aus den Gleichungspaaren (20) und (18) folgen die Gleichungen (21) und (21′):

$$\Theta_2 = \frac{1}{45\,k^2\,T^2}\,[\mu^2\,(3\cos^2\varphi - 1)\,(b_1 - b_2)], \tag{21}$$

$$\left.\begin{aligned} K_2 &= \frac{(n^2-1)\,(n^2+2)}{180\,n^2\,\alpha k^2\,T^2}\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 [\mu^2\,(3\cos^2\varphi - 1)\,(b_1 - b_2)] \\ &= \frac{\pi N (n^2+2)^2}{135\,n^2 k^2\,T^2}\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 [\mu^2\,(3\cos^2\varphi - 1)\,(b_1 - b_2)] \end{aligned}\right|. \tag{21'}$$

[1]) Siehe aber Anm. 2 auf S. 190.

Wir betrachten zunächst die beiden Extremfälle, dass $\varphi = 0$ oder $90°$ ist; dabei müssen wir folgende Fälle unterscheiden:

I. $b_1 > b_2$.

	Vorzeichnen von K_2
1. μ in der Ebene $b_2 b_3$	
$\alpha = 90°$	positiv
2. μ senkrecht zur Ebene $b_2 b_3$ ($\mu = \mu_1$; $\mu_2 = \mu_3 = 0$)	
$\alpha = 0°$	negativ

II. $b_1 < b_2$.

1. μ in der Ebene $b_2 b_3$	
$\alpha = 90°$	positiv
2. μ senkrecht zur Ebene $b_2 b_3$ ($\mu = \mu_1$; $\mu_2 = \mu_3 = 0$)	
$\alpha = 0°$	negativ

Wir ersehen also, dass immer wenn μ in die Richtung grösster Polarisierbarkeit fällt, K_2 positiv, dagegen wenn μ senkrecht zur Richtung grösster Polarisierbarkeit steht, K_2 negativ wird[1]). Die Lage des Moments im Molekül bei der Θ_2 (beim Übergang von $\varphi = 0°$ zu $\varphi = 10°$) gleich Null wird, ist bestimmt durch die Beziehung: $3 \cos \varphi^2 - 1 = 0$. Daraus folgt als Grenzwinkel φ, für den K_2 von positiven Werten zu negativen Werten übergeht, der Wert $\varphi = 54° 44'$.

Wenn uns also die Zerlegung von K in das Anisotropieglied K_1 und das Dipolglied K_2 durch Berechnung von K_1 nach Formel (14′) oder auf Grund der Temperaturabhängigkeit von K gelingt, können wir aus dem Vorzeichen von K_2 Aussagen machen über die Lage des Moments zu den Achsen der Polarisierbarkeit. Da aber in vielen Fällen sichere Lichtzerstreuungsdaten bzw. Temperaturkoeffizienten von K fehlen, ist es wesentlich, dass wir, auch ohne die Zerlegung in K_1 und K_2, allein aus dem Vorzeichen von K_1 den gewünschten Aufschluss erhalten, da im allgemeinen $K_1 < K_2$, wie wir im folgenden belegen werden.

---

[1]) Bei Fehlen eines festen Moments suchen sich, sofern die Voraussetzungen der Gleichung (12) zutreffen, die Moleküle mit der Achse grösster Polarisierbarkeit parallel zum Felde zu stellen. Dadurch wird $n_p > n_s$, d. h. K ist bei dipollosen Molekülen immer positiv. Bei Dipolmolekülen wird sich dagegen die überwiegende Anzahl der Moleküle bei nicht gar zu kleinem μ jeweils so einstellen, dass ihre Momente in Richtung des äusseren Feldes liegen. Dadurch wird, wenn das Moment in die Richtung grösster Polarisierbarkeit fällt, $n_p > n_s$, d. h. K positiv, wenn es senkrecht dazu steht, $n_p < n_s$, d. h. K negativ.

5. Kerr-Effekt, Lichtzerstreuung und Molekülstruktur.

a) Dämpfe.

Die Diskussion des Beobachtungsmaterials beginnen wir mit den Dämpfen und betrachten zunächst den einfacheren Fall dipolloser Moleküle ($\mu = 0$) mit einer Symmetrieachse ($b_2 = b_3$). Für sie gilt:

$$K = \frac{3}{2} \frac{(n-1)(\sqrt{\varepsilon_\infty} - 1)}{\pi N k T} \frac{\Delta}{6 - 7\Delta}, \tag{15}$$

$$(b_1 - b_2)^2 = \frac{45\Delta}{6 - 7\Delta} \alpha^2, \tag{5}$$

$$(b_1 - b_2)^2 = K \cdot \frac{15 k T}{2 \pi N} \frac{n-1}{\sqrt{\varepsilon} - 1}. \tag{5'}$$

Wir stellen das Tatsachenmaterial, das eine Prüfung der Gleichung (15) gestattet, in Tabelle 9 zusammen, in deren erster Spalte die beobachteten[1]) Depolarisationsgrade, in deren zweiter die beobachteten[2]) und in deren dritter Spalte die mit Hilfe von Gleichung (15) berechneten K-Werte wiedergegeben sind. Da die Übereinstimmung in Anbetracht der relativ grossen Messfehler in Δ als gut bezeichnet werden kann, sind weiterhin in der Tabelle für eine Reihe von Substanzen, für die die Kerr-Konstanten im Dampfzustand noch nicht bekannt sind, diese aus den Δ-Werten berechnet. In Spalte 4 sind weiter die aus den Depolarisationsgraden bzw. aus den Kerr-Konstanten nach Gleichung (5) bzw. (5′) berechneten Werte der absoluten Anisotropie ($b_1 - b_2$), in Spalte 6 die mittleren Polarisierbarkeiten $\left(\alpha = \frac{b_1 + 2b_2}{3}\right)$ und in Spalte 7 die relative Anisotropie $\left(\frac{b_1 - b_2}{3\alpha}\right)$ zu finden. Dabei mag bemerkt werden, dass Berechnungen dieser Art zuerst von Gans[3]) ausgeführt worden sind. Berechnungen derselben Art hat kürzlich auf Grund neuerer Messungen Stuart[4]) mitgeteilt. Die Werte von Gans bzw. Stuart sind neben den neuberechneten, soweit das verwendete Beobachtungsmaterial zuverlässig erschien, in die Tabelle mit aufgenommen[5]).

---

[1]) Die Δ-Werte sind die von Cabannes in dem zitierten Buch angegebenen Mittelwerte. [2]) Beobachtungen von Szivessy (Z. Physik **26**, 323. 1924) und Hansen (Diss., Karlsruhe 1912). [3]) R. Gans, Ann. Physik **65**, 97. 1921. Ebendort auch bereits der Kerr-Effekt bei CO_2 berücksichtigt. [4]) H. A. Stuart, Z. Physik **55**, 358. 1929. [5]) Ähnliche Rechnungen wie Gans haben später auch Raman und Krishman [Philos. Mag. (7) **3**, 713. 1927] angegeben. Diese Berechnungen sind in der Tabelle nicht berücksichtigt, weil sie bezüglich des Beobachtungsmaterials nicht kritisch sind.

Tabelle 9. Dipollose Moleküle mit einer Symmetrieachse.

	$\varDelta \cdot 10^2$ beob.	$K \cdot 10^{15}$		Temperatur zu $K_{beob.}$ u. $_{ber.}$ in °C	$\left(\alpha = \frac{b_1 + 2b_2}{3}\right) \cdot 10^{25}$	$\lvert b_1 - b_2 \rvert \cdot 10^{25}$	$\left(\frac{b_1 - b_2}{3\alpha}\right) \cdot 10^{25}$	$b_1 \cdot 10^{25}$	$b_2 \cdot 10^{25} = b_3 \cdot 10^{25}$
		beob.	ber.[1]						
He	< 6·5	unmessbar klein	< 0·007	24	2·1	1·5	0·242		
Ne	< 1	unmessbar klein	< 0·004	24	4·1	1·1	0·089		
Ar	0·55	unmessbar klein	0·029	24	16·6	3·38	0·068		
Kr	0·55	unmessbar klein	0·068	24	25·7	5·2	0·068		
Xe	0·55	unmessbar klein	0·19	24	42	8·5	0·068		
H_2	2·7	unmessbar klein	0·34	24	8·2	3·77	0·152	10·7	6·9
N_2	3·6	unmessbar klein	0·23	24	17·6	9·28	0·176	23·8	14·5
O_2	6·4	unmessbar klein	0·33	24	15·9	11·4	0·240	23·5	12·1
Cl_2	4·3	2·30	2·03	24	45·3	26·4	0·206	63	36·5
CO_2	9·8	{1·42 Sc. 1·44 H.	1·70	18	26·5	24·2	0·302	43	18·8
CS_2	11·5	—	20·0	18	87·6	87·2	0·333	146	58·5
N_2O	12·5	3·08	2·80	26	30·0	31·4	0·349	51	19·5
$(CN)_2$	12	4·30	6·70	25	49·3	{50·3 34·5[2]	0·341 0·234	72·3	37·8
C_2H_2	12	1·85	3·26	25	33·2	{34·0 23·5[2]	0·341 0·236	48·9	25·4
CCl_4	0·52	—	1·39	18	105	20·9	0·066		
CH_4	1·5	—	0·22	18	26·1	8·84	0·113		
C_2H_6	1·6	—	0·72	18	45·0	15·6	0·115	56	40
[n-C_5H_{12}	1·3	—	2·7	18	100	31·5	0·105	121	90]
[n-C_6H_{14}	1·5	—	4·4	18	118	40·1	0·113	145	105]
C_6H_6 (Benzol)	4·45	—	12·5	18	107	63·7	0·198	64	128
C_6H_{12} (Cyclohexan)	1·0	—	2·8	18	109	30·0	0·092	89	119

[1]) Die Berechnungen wurden überall dort, wo Messungen vorliegen, für die gleiche Temperatur durchgeführt wie die Messungen. Die α-Werte wurden nach Gleichung (4), die $(b_1 - b_2)$-Werte nach Gleichung (5) gewonnen. Bei den Berechnungen sind als Brechungsexponenten die in den Tabellen von Landolt-Börnstein für die Wellenlänge 5900 ÅE angegebenen verwandt. Die ε sind ebendort entnommen. Wo ε-Messungen nicht vorliegen, wurden sie aus den n-Werten abgeschätzt. Die dadurch bedingte Unsicherheit dürfte in den meisten Fällen kleiner sein als die Messfehler in $\varDelta$. [2]) Die gemessenen $\varDelta$-Werte (von Strutt) sind wahrscheinlich, wie auch andere Werte Strutts, zu gross. Aus den beobachteten Kerr-Konstanten berechnen sich nach Gleichung (15) für $(CN)_2$ bzw. $(CH)_2$ die Werte $\varDelta = 6·2 \cdot 10^{-2}$ bzw. $6·5 \cdot 10^{-2}$. Diese Werte dürften die richtigen sein, ebenso die mit ihnen berechneten $(b_1 - b_2)$-Werte $34·5$ bzw. $23·5 \cdot 10^{-25}$.

In den Spalten 8 und 9 der Tabelle sind die b_1- und b_2-Werte einzeln angegeben, wie sie sich aus den Werten für b_1-b_2 und für b_1+2b_2 in den Spalten 5 und 6 berechnen lassen. Dazu ist folgendes zu bemerken:

Zu jedem $|b_1-b_2|$ gehören, wie bereits oben gesagt wurde, zwei Wertepaare (b_1, b_2), zwischen denen in den meisten Fällen schon qualitativ auf Grund der Vorstellungen der Theorie der atomaren Dipole entschieden werden kann. Nach dieser Theorie, die wir im einzelnen früher gewürdigt haben, soll ja bei gestreckten Molekülen, wie N_2 oder CO_2, die Polarisierbarkeit in der Längsrichtung (Symmetrieachse) am grössten sein. Es muss also bei Molekülen dieser Art $b_1 > b_2 = b_3$ sein. Umgekehrt ist bei dem ebenen Benzolring zu erwarten, dass $b_1 < b_2 = b_3$ ist. Durch Überlegungen dieser Art ist eine eindeutige Bestimmung der b_1 und b_2 möglich für alle in der Tabelle 9 aufgeführten Moleküle mit Ausnahme der Edelgase und des edelgasähnlichen CH_4 und CCl_4. Was die Kohlenwasserstoffe betrifft, so ist es allerdings zweifelhaft, ob bei n-Pentan und bei n-Hexan die Voraussetzung der Rotationssymmetrie noch zutrifft. Das wäre (wenigstens annähernd) der Fall, wenn diese Moleküle im Dampfzustand gestreckte oder (räumliche) Zickzackform[1]) hätten. Die Tatsache, dass die unter dieser Annahme berechneten b-Werte sich gut an Äthan anschliessen, sowie dass Cyclohexan isotroper ist als Hexan, spricht zwar einigermassen[2]) für die Berechtigung der genannten Auffassung, eine eindeutige Entscheidung ist aber bei den dipollosen Molekülen mit Hilfe von Kerr-Konstante und Lichtzerstreuung allein nicht möglich. Bei Dipolmolekülen, wie z. B. bei den Alkoholen, wäre sie prinzipiell in ähnlicher Art, wie wir es gleich für H_2S und SO_2 durchführen werden, ausführbar. Leider fehlen hier aber zur Zeit noch fast alle experimentellen Unterlagen. Erst wenn diese vorhanden sind, ist hier eine eindeutige Moleküldiskussion möglich, die dann auch Auskunft geben dürfte über die Bedeutung der bei Pentan in der Paraffin-, und bei Äthyl- und Amylalkohol in der Alkoholreihe auftretenden Minima in den Depolarisationsgraden.

---

[1]) Dabei muss immer noch beachtet werden, dass infolge der freien Drehbarkeit in jedem derartigen Gas die verschiedenartigst gestalteten Molekülformen gleichzeitig realisiert sein können.

[2]) Der von Cabannes aus der Annäherung der Δ-Werte mit Länge der Kohlenwasserstoffe an einen oberen Grenzwert gezogene Schluss erhält hierdurch eine stärkere, aber noch keine sichere Stütze.

Die Tabelle 9 lässt erkennen, dass die Werte der KERR-Konstanten von Substanz zu Substanz sehr stark schwanken (z. B. 1:100 für $CH_4:CS_2$), und dass recht grosse KERR-Konstanten schon bei dipollosen Molekülen auftreten. Doch ist der Absolutwert der KERR-Konstanten bei Dipolmolekülen, falls das Moment nicht sehr klein ist, in den meisten Fällen noch sehr viel grösser als etwa beim CS_2. Das zeigt besonders augenfällig ein Vergleich der KERR-Konstanten in Tabelle 9 mit denen der Tabelle 10, die die KERR-Konstanten für alle die Dipolmoleküle enthält, für die Dampfmessungen vorliegen.

Dass Substanzen, wie das hochsymmetrische CCl_4, eine so viel grössere KERR-Konstante haben als etwa H_2 oder O_2, ist darauf zurückzuführen, dass die KERR-Konstante die absolute Anisotropie, nicht aber die Unsymmetrie des Moleküls misst, die durch $\frac{b_1 - b_2}{3\,a}$, also durch Δ gegeben ist.

b) Dämpfe von Dipolstubstanzen.

Bei Dipolmolekülen gestaltet sich die Berechnung von K_1 ebenso wie bei den dipollosen. Schwierigkeiten macht hier aber fast immer die Unkenntnis über den Wert von n_∞, der jetzt ja $\neq \sqrt{\varepsilon}$ ist. Nur in den Fällen, in denen die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten des Dampfes gemessen ist oder das Moment und der Wert der Dielektrizitätskonstanten des Dampfes für eine Temperatur genau genug bekannt sind, kann n_∞ exakt bestimmt werden. In allen übrigen Fällen ist man auf eine Abschätzung dieses Wertes aus den Brechungsexponenten für sichtbares Licht angewiesen. Im folgenden ist bei dieser Abschätzung so verfahren worden, dass $(n_\infty - 1)$ etwa 10 bis 15% grösser als der Wert von $(n - 1)$ für sichtbares Licht gesetzt worden ist. Die so bestimmten n_∞-Werte dürften in den meisten Fällen auf mindestens 5% richtig sein. Der dadurch in die Rechnung gebrachte Fehler ist dann in den meisten Fällen nicht grösser als die Unsicherheit in den experimentellen Δ. Da zudem meistens $K_1 \ll K_2$ (siehe z. B. HCN, CH_3Cl und SO_2 in Tabelle 10), so spielt diese Unsicherheit nur eine verschwindende Rolle.

Die an Dipolsubstanzen im Dampfzustand gemessenen KERR-Konstanten sind zusammen mit gemessenen Werten der Dipolmomente und Depolarisationsgrade in den ersten Spalten der Tabelle 10 angegeben. In den späteren Spalten der gleichen Tabelle sind eine Reihe von Molekülkonstanten zusammengestellt, die auf Grund dieser experi-

Tabelle 10[1]).

		$\mu \cdot 10^{18}$	$\Delta \cdot 10^2$		$K \cdot 10^{15}$ beob.	T
			beob	ber.		
Salzsäure	HCl	1·03	0·7	1·3	5·74	18
Kohlenoxyd	CO	0·10	2·1	—	—	18
Cyanwasserstoff	HCN	2·65	—	7·1	93·0	20
Schwefelwasserstoff	H_2S	0·931	1·0	—	1·59	18
Schwefeldioxyd	SO_2	1·61	4·5	—	− 9·84	17·5
Ammoniak	NH_3	1·44	1·3	0·3 0·15	3·48	17·5
Phosgen	$COCl_2$	—	—	—	8·60	20
Methylchlorid	CH_3Cl	1·86	1·5	1·07 0·93	35·6[2]) 32·3	18 20
Chloroform	CCl_3H	1·05	1·8			
Äthylchlorid	C_2H_5Cl	1·99	1·6	—	52·3[2]) 53·3	20·5 18
Methylalkohol	CH_3OH	1·7	1·7	—	—	20
Methylbromid	CH_3Br	1.80	—	1·8 1·5	48·4 44·5[2])	20 18
Acetaldehyd	$H_3C.COH$	2·7	—	—	59·3	20
Äthylnitrit	$C_2H_5NO_2$	—	—	—	92·7	20
Dimethyläther	$H_3C.O.CH_3$	1·30	(2)		− 4·9	18

mentellen Daten, sowie der bekannten Molrefraktion (α-Werte) mit Hilfe der Gleichungen (13) bis (15) und (17) bis (21) überall dort, wo alle erforderlichen Daten vorlagen, berechnet wurden[3])[4]). Gang und

[1]) Die Δ_{beob} sind wieder die von Cabannes angegebenen Mittelwerte, die K_{beob} sind Messungen von Szivessy und Hansen (loc. cit.); die angegebenen Dipolmomente sind gemessen von C. T. Zahn [Physical Review (2) **27**, 455. 1926. **32**, 497. 1928], R. Sänger (Leipziger Vorträge 1929), O. Fuchs (noch nicht veröffentlichte Messungen aus dem 2. Königsberger physikal. Institut) und O. Werner [Z. physikal. Chem. (B) **4**, 371. 1929]. [2]) Neue Messungen von Stuart. Erscheint demnächst in der Z. Physik.

[3]) Berechnungen dieser Art sind zuerst von Raman und Krishnan im Jahre 1927 ausgeführt worden. Da damals in den allerwenigsten Fällen die Dipolmomente bekannt waren, versuchten Raman und Krishnan aus den gemessenen α-, Δ- und K-Werten μ zu berechnen, was in den meisten von ihnen untersuchten Fällen [HCl, CH_3Cl, mit Rotationssymmetrie und φ in Gleichung (20) = 0° bzw. 90°] leicht möglich war. Sie fanden als Moment für CH_3Cl den Wert $1{\cdot}66 \cdot 10^{-18}$, für C_2H_5Cl $1{\cdot}76 \cdot 10^{-18}$ und für HCl $1{\cdot}04 \cdot 10^{-18}$. Die Übereinstimmung mit den inzwischen gemessenen Werten (siehe Tabelle 10) ist mässig gut. Der Grund dafür.

Tabelle 10.

K ber.		$a \cdot 10^{25}$	$b_1 \cdot 10^{25}$	$b_2 \cdot 10^{25}$	$b_3 \cdot 10^{25}$	$\mu = \mu_x$
$K_1 \cdot 10^{15}$	$K_2 \cdot 10^{15}$	$= \left(\frac{b_1 + b_2 + b_3}{3}\right) \cdot 10^{25}$				
0.188	5.56	26.5	31.6	23.9	23.9	$\mu = \mu_1$
0.158	0.054	19.7	25.0	17.1	17.1	$\mu = \mu_1$
1.08	92.0	25.8	38.9	19.2	19.2	$\mu = \mu_1$
0.28	1.31	37.8	39.3	32.1	42.0	$\mu = \mu_1$
1.75	− 11.6	39.6	35.1	28.0	55.5	$\mu = \mu_1$
—	—	22.6	24.2	{23.3 {20.3	20.3} 23.3}	$\mu = \mu_1$
0.58	35.0	50.3	60.0	45.4	45.4}	$\mu = \mu_1$
0.57	31.8	50.3	59.3	45.8	45.8}	
1.5	50.8					
1.5	51.8					
0.46	{25.1} {− 16.2}	36.7	45.5	32.2	32.2	{$\mu = \mu_1$ $\measuredangle(\mu_1 b_1)$ $= 70°$}
1.40	47.0	55.4	69.8	48.4	48.4}	$\mu = \mu_1$
1.20	43.3	55.4	68.4	49.0	49.0}	
1.14	− 6.0	51.5	48.4	41.4	64.6	$\mu = \mu_1$

Resultat dieser Berechnungen werden am besten an Hand der einzelnen Substanzen diskutiert.

HCl. Bekannt sind μ, Δ, K, n und n_∞ [1]). Ferner besteht offensichtlich Rotationssymmetrie um die Richtung HCl, die zugleich die Richtung des Dipolmoments darstellt. Die Frage, ob die Richtung

dass nicht bessere Übereinstimmung besteht, ist in der Unsicherheit der experimentellen Δ begründet. Momentmessungen von SIRCAR (Ind. Journ. Phys. **3**, 197. 1928) an CH_3Cl und C_2H_5Cl gaben bessere Übereinstimmung. Diese Messungen sind aber offensichtlich falsch (siehe SÄNGER, Leipziger Vorträge 1929). Da die Momentmessungen heute sicherer sind als die Depolarisationsmessungen, haben die Berechnungen von RAMAN und KRISHNAN keine Bedeutung mehr. Man geht heute vielmehr besser so vor, dass man die Δ oder die φ der Gleichung (20) aus den a, μ, (Δ) und aus K bestimmt. Prinzipiell bleibt aber bestehen, dass es in vielen Fällen möglich ist, aus Δ und K das Moment zu berechnen. [4]) Die Daten für HCl, SO_2 und NH_3 sind von H. A. STUART berechnet (Z. Physik **55**, 358. 1929).

[1]) Die Werte für n_∞ sind den Arbeiten über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten entnommen, die unter Tabelle 10 zitiert sind.

von μ in eine Achse grösster oder kleinster Polarisierbarkeit fällt, wird leicht wie folgt entschieden: Mit Hilfe des gemessenen $\Delta = 0{\cdot}007$ ergibt sich nach (15′) für K_1 (angenähert, weil Δ nicht sehr genau) der Wert $0{\cdot}108 \cdot 10^{-15}$. Daraus $K_2 = K - K_1 = 5{\cdot}64 \cdot 10^{-15}$ oder $\Theta_2 = 2{\cdot}35 \cdot 10^{-35}$. K_2 und Θ_2 sind also positiv, das Moment, d. h. die Richtung von $H—Cl$ fällt in die Achse grösster Polarisierbarkeit. Aus $\mu = 1{\cdot}03$ und Θ_2 berechnen wir nach (18)[1] $b_1 - b_2$ zu $7{\cdot}8 \cdot 10^{-25}$. Daraus finden wir für K_1 nach der Gleichung

$$K_1 = \frac{2\pi N}{15\,k\,T}\left[(b_1 - b_2)^2 \frac{n_\infty - 1}{n - 1}\right] \tag{22}$$

den genaueren Wert $0{\cdot}188 \cdot 10^{-15}$ und erhalten dann die in der Tabelle 10 unter ber. angegebenen Werte für Δ, K_1, K_2, b_1 und b_2.

CO. Rotationssymmetrie um die Achse $C—O$. Bekannt sind μ, Δ, n und n_∞. Die Richtung *CO*, die zugleich Richtung des Moments ist, ist nach den früher entwickelten Vorstellungen und in Übereinstimmung mit dem Befund bei *HCl* Richtung grösster Polarisierbarkeit. Auf dieser Grundlage ist die (noch nicht gemessene) Kerr-Konstante und b_1 und b_2 in Tabelle 10 berechnet.

HCN. Bekannt sind μ, K und n. n_∞ wird geschätzt zu $1{\cdot}000450$ bis $1{\cdot}000475$. Rotationssymmetrie um die Achse $C—N$, welche zugleich Richtung des Moments und Achse grösster Polarisierbarkeit ist. Δ muss in Analogie zu Molekülen ähnlicher Art zu etwa $0{\cdot}07$ erwartet werden. Eine Überschlagsrechnung zeigt, dass K_1 dann etwa 1% von K beträgt. Man kann also K in erster Näherung zunächst gleich K_2 setzen. Dann berechnet sich aus $K \sim K_2$ nach Gleichung (18″) $b_1 - b_2$ zu $19{\cdot}9 \cdot 10^{-25}$ und damit K_1 zu $1{\cdot}08 \cdot 10^{-15}$ und daraus genauer K_2 zu $92{\cdot}0 \cdot 10^{-15}$, Δ zu $0{\cdot}071$ und $b_1 - b_2$ zu $19{\cdot}7 \cdot 10^{-25}$.

H_2S. Bekannt sind μ, Δ, K, n und n_∞. K_1 berechnet sich nach (5′) zu $0{\cdot}280 \cdot 10^{-15}$. Damit wird $K_2 = 1{\cdot}32 \cdot 10^{-15}$ und $\Theta_2 = 0{\cdot}552 \cdot 10^{-35}$. Rotationssymmetrie kann nicht ohne weiteres vorausgesetzt werden. Es kann lediglich angenommen werden, dass μ in die Richtung einer der drei Hauptachsen des Deformationsellipsoids fällt, nämlich, falls das Molekül gestreckt sein sollte, in die Richtung $H—H$, falls es gewinkelt ist, in die Richtung der Winkelhalbierenden des Winkels (*HSH*).

[1]) Für Gase und mit $\mu = \mu_1$ in der handlicheren Form:

$$K_2 = \frac{2\pi N}{15 k^2 \cdot T^2} \cdot \mu^2 (b_1 - b_2). \tag{18''}$$

Wir wählen die Achsen so, dass $\mu = \mu_1$, $\mu_2 = \mu_3 = 0$ ist. Aus Gleichung (11b) folgt dann die Gleichung:

$$\Theta_2 = \frac{\mu^2}{45 k^2 T^2} \cdot (2 b_1 - b_2 - b_3). \qquad (23)$$

Aus $K - K_1 = K_2$ bzw. aus Θ_2 gewinnt man nach (22):

I. $2 b_1 - b_2 - b_3 = 4\cdot49 \cdot 10^{-25}$ (Kerr-Effekt).

Ferner ist

II. $b_1 + b_2 + b_3 = 3\alpha = \frac{3(n-1)}{2\pi N} = 113\cdot5 \cdot 10^{-25}$ (Molrefraktion)

und

III. $(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2 = \frac{10\Delta}{6 - 7\Delta} \alpha^2 = 217\cdot1 \cdot 10^{-50}$ (Lichtzerstreuung).

Diese drei Gleichungen führen zu den Wertepaaren:

b_1	$39\cdot3 \cdot 10^{-25}$	
b_2	$42\cdot0 \cdot 10^{-25}$	$32\cdot1 \cdot 10^{-25}$
b_3	$32\cdot1 \cdot 10^{-25}$	$42\cdot0 \cdot 10^{-25}$

Es ist also $b_1 \neq b_2 \neq b_3$. Das Molekül ist nicht rotationssymmetrisch, also gewinkelt. Die Polarisierbarkeit in Richtung des Moments, also in Richtung der Winkelhalbierenden, ist eindeutig bestimmt zu $39\cdot3 \cdot 10^{-25}$. Die Zuordnung der beiden anderen Wertepaare nehmen wir auf Grund einer einfachen Überlegung nach Gleichung (6) und (7) vor, nach der (in Übereinstimmung mit dem obigen Befund an HCl) die Richtung grösster Ausdehnung, d. h. die Richtung H—H, Achse grösster, die Richtung der Normalen zur Ebene HSH Achse kleinster Polarisierbarkeit ist.

Die Kerr-Konstante von HSH, bei dem μ weder mit der Achse grösster noch kleinster Polarisierbarkeit zusammenfällt und bei dem Rotationssymmetrie nicht besteht, also Gleichung (21) nicht anwendbar ist, ist nach Gleichung (23) positiv, weil $2b_1 > b_2 + b_3$ ist.

SO_2. Bekannt sind Δ, μ, K, n und n_∞. Gang der Rechnung der gleiche wie bei H_2S. Man erhält, wenn man wieder μ in die Richtung von b_1 fallen lässt:

$b_1 = 35\cdot1 \cdot 10^{-25}$ (Richtung der Winkelhalbierenden OSO).
$b_2 = 55\cdot6 \cdot 10^{-25}$ („ O—O)
$b_3 = 28\cdot0 \cdot 10^{-25}$ („ der Normalen zur Ebene OSO).

$|K_2| > |K_1| \cdot K_2$ und Θ_2 sind negativ nach Gleichung (23), weil jetzt im Gegensatz zu H_2S $2b_1 < b_2 + b_3$ ist.

NH_3. Bekannt sind Δ, μ, K, n und n_∞. Fassen wir NH_3 als dreiseitige Pyramide mit einem von den drei H gebildeten gleichseitigen Dreieck als Basis auf[1]), so besteht Rotationssymmetrie[2]). Das Moment fällt in die Richtung der Symmetrieachse. Rechnung wie bei HCl. Das aus K_2 berechnete Δ ist sechs- bis siebenmal kleiner als das gemessene. Die Diskrepanz[2]) könnte eventuell durch Verunreinigungen mit einer Substanz mit stärkerer Anisotropie und sehr hohem n bedingt sein, was aber nicht sehr wahrscheinlich ist.

CH_3Cl. Bekannt sind μ, Δ, K, n und n_∞. Rotationssymmetrie um Richtung $C—Cl$, die zugleich die Richtung des Dipolmoments darstellt. K_1 aus Δ_{beob} berechnet zu $0{\cdot}873 \cdot 10^{-15}$. K_2 ist also positiv, grösste Polarisierbarkeit liegt in der Richtung $C—Cl$. Aus $K—K_1$ findet man weiter $K_2 = 31{\cdot}4$ bew. unter Verwendung der neuen Messung von STUART 34·7, woraus sich Δ genauer zu 0·0092 bzw. 0·0107 ergibt. Damit erhält man $K_1 = 0{\cdot}6$ und damit die übrigen in der Tabelle angegebenen Daten.

CCl_3H. KERR-Konstante und n_∞ unbekannt. Berechnung also nicht durchführbar. Hier sollte aber, wie eine ganz ähnliche Überlegung bei CH_3Cl zeigt, eine negative KERR-Konstante bzw. ein negativer Wert für K_2 erwartet werden[3]), da die Momentrichtung

[1]) F. HUND, Z. Physik **31**, 81. 1925. [2]) Eine leichte Unsymmetrie könnte nach den Untersuchungen von BADGER und MECKE [Z. physikal. Chem. (B) **5**, 333. 1929] vorhanden sein. Diese kommt aber vielleicht erst durch die Kernschwingungen zustande. [3]) Im Falle des Methylalkohols sind Messungen im Dampfzustande noch relativ leicht durchführbar. Bei Molekülen, die bei Temperaturen, die nicht zu hoch über Zimmertemperatur liegen, noch kleine Dampfdrucke haben, sind dagegen Messungen am Dampf kaum mehr ausführbar. Man müsste dann versuchen, durch Messungen an Lösungen solcher Substanzen in geeigneten Lösungsmitteln, vor allem wohl in Hexan oder Heptan, den Dampfwerten entsprechende Werte durch Extrapolation auf die Konzentration Null zu erhalten. HANSEN hat nun für einige Substanzen, für die er die KERR-Konstante im Dampfzustand gemessen hat, auch die KERR-konstante ihrer Lösungen in Benzol bestimmt. Berechnet man aus seinen Messungen die KERR-Konstante des gelösten Stoffes für unendliche Verdünnung, so erhält man bei Acetaldehyd innerhalb der Messfehler Übereinstimmung mit dem Dampfwert. Es besteht also berechtigte Hoffnung, dass man auf dem Wege zum Ziele kommt. Die diesbezüglichen Untersuchungen sind in Angriff genommen, indem in Königsberg Dampfmessungen und in Karlsruhe für die gleichen Substanzen Messungen an Lösungen mit verbesserter Messgenauigkeit durchgeführt werden. Eine Auswertung der zahlreichen Messungen von LIPPMANN (Z. Elektrochem. **17**, 15. 1911) kann dann, falls die begonnenen Untersuchungen ein positives Ergebnis bringen, auch in Angriff genommen werden, sofern nicht die fehlenden Angaben der Dichten und Dielektrizitätskonstanten dies verhindern; (siehe auch Anm. 1, S. 204).

($C—H$) senkrecht steht zu der Ebene der drei Cl-Atome und Achse kleinster Polarisierbarkeit ist. Rotationssymmetrie bezüglich der Achse $C—H$.

CH_3OH. Bekannt sind μ, Δ und n. n_∞ ist ähnlich wie beim HCN geschätzt. Dieses Beispiel ist trotz der fehlenden Messung der KERR-Konstante durchgerechnet[2]), weil es besonders geeignet ist zu zeigen, wie man mit Hilfe von Berechnungen der vorliegenden Art, wenn erst die experimentellen Daten vorliegen, Fragen wie die nach der Winkelung am Sauerstoff auch bei Molekülen mit mehr als drei Atomen entscheiden kann: Es ist unter Annahme von Rotationssymmetrie hinsichtlich der Polarisierbarkeit K berechnet einmal für den Fall, dass die Verbindungslinie $O—H$ (etwa die Richtung des Dipolmoments) in die Richtung $C—O$ fällt (in der letzten Spalte der Tabelle 10 ist diese Art der Berechnung bezeichnet durch $\mu = \mu_1$), einmal für den Fall, dass die Richtung $O—H$ mit der Richtung $C—O$ gemäss der Annahme der Theorie der organischen Strukturchemie einen Winkel von etwa 110° bzw. 70° einschliesst[1]). Im einen Fall wird K positiv (+25·1), im zweiten negativ (—16·3). Messungen der KERR-Konstanten an Molekülen dieser Art sind also geeignet exakte Belege für oder gegen die Strukturtheorien der organischen Chemie von Fall zu Fall zu erbringen.

$H_3C.O.CH_3$. Bekannt sind μ, n und n_∞. Δ kann mit guter Sicherheit geschätzt werden. Rechnung im übrigen wie beim H_2S.

c) Flüssigkeiten.

Während bei Dämpfen, sobald die nötigen experimentellen Daten vorliegen, wie wir im vorhergehenden sahen, quantitative Rechnungen auch hinsichtlich der Valenzwinkelung im Molekül durchgeführt werden können, sind solche exakte Schlussfolgerungen auf Grund der Messungen an Flüssigkeiten, wie oben erwähnt, wegen der Unsicherheit bezüglich des inneren Feldes und der Assoziation nicht möglich. Dagegen können wir die Flüssigkeitsdaten sehr wohl zu qualitativen Schlüssen vor allem hinsichtlich der Lage des Moments zu den Achsen der Polarisierbarkeit heranziehen, wodurch wir in vielen Fällen bereits

[1]) Das flüssige CCl_3H hat eine negative KERR-Konstante. [2]) Diese Rechnung gibt natürlich nur einen näherungsweise richtigen Wert, da einmal für die Winkel nach der Strukturchemie ein gewisser Spielraum bleibt, und da ferner bei Existenz der Winkelung α_{max} nicht mehr genau in die Richtung $C-O$ und μ nicht genau in die Richtung $O-H$ fallen dürfte.

wesentliche Aufschlüsse über die Molekülstruktur gewinnen[1]). Um Aussagen machen zu können über die Lage des Moments zu den Achsen der Polarisierbarkeit nahmen wir bisher eine Zerlegung in K_1 und K_2 vor. Das sollte auch bei Flüssigkeiten möglich sein auf Grund der Gleichung (17), die bei dipollosen Substanzen ja direkt die Berechnung von K gestattet. Da die Gleichung (17) für dipollose Substanzen gut bestätigt ist[2]), könnte man daran denken, sich ihrer zur Berechnung von K_1 bei Dipolsubstanzen ebenfalls zu bedienen. Andererseits ist aber eine solche Zerlegung in K_1 und K_2 in den meisten Fällen überhaupt nicht erforderlich. Tabelle 11, in welcher die für

Tabelle 11.

	$\mu \cdot 10^{18}$	K_r[3])	$K_r \cdot \left(\frac{3}{\varepsilon+2}\right)^2$		$\mu \cdot 10^{18}$	K_r	$K_r \cdot \left(\frac{3}{\varepsilon+2}\right)^2$
Pentan	0	1·55	—	Aceton	2·75	505	8·23
Hexan	0	1·73	1·05	Benzaldehyd	2·75	2490	69·17
Benzol	0	12·1	5·95	Nitrobenzol	3·89	6000	61·3
p-Xylol	0	22·6	(10·5)	Chlorbenzol	1·55	3·85	20·7
Cyclohexan	0	2·30	1·26	Cyclohexanol	1·7	− 286	− 11·4
Tetrachlorkohlenstoff	0	3·0	1·58	Nitromethan	3·8	330	1·69
Tetranitromethan	0	2·30	1·23	Paraldehyd	—	− 713	− 29·3
Schwefelkohlenstoff	(0)	100	42				

[1]) Das innere Feld beeinflusst ja nur die Grösse, nicht aber das Vorzeichen der aus den gemessenen K-Werten berechneten Θ_2-Werte, da die Unsicherheit über das innere Feld sich in den Konstanten des Faktors $\frac{\varepsilon+2}{3}$ äussert. Die Assoziation dürfte im allgemeinen das Vorzeichen von K_2 ebenfalls nicht ändern. Wenn wir noch berücksichtigen, dass die Assoziation bei Molekülen ähnlicher Struktur (z. B. Monohalogenbenzole untereinander usw.) sich gleichartig äussern dürfte, so wird man auch hier prinzipielle Einflüsse auf das Vorzeichen von K_2 beim Vergleich, z. B. der monosubstituierten Benzole, nicht zu befürchten haben. Bei verdünnten Lösungen, etwa in Heptan, sollte man die Unsicherheit bezüglich der Assoziation ganz vermeiden können (siehe hierzu auch Anm. 3 auf S. 202). [2]) R. Gans, Handb. d. Experimentalphysik **19**, 398. Leipzig 1928. C. V. Raman und K. S. Krishnan, Philos. Mag. (7) **3**, 724. 1927, besonders Tabelle 2, S. 728. Doch ist zu bedenken, dass die Formel (17) von Gans nur für dipollose Substanzen abgeleitet ist. Der Arbeitsaufwand, um eine Dipolflüssigkeit doppelbrechend zu machen, ist ein anderer als im dipollosen Falle. [3]) K_r bedeutet relative Kerr-Konstante, bezogen auf CS_2, dessen Kerr-Konstante = 100 gesetzt ist. Die Werte sind Messungen von Leiser (Abhdlg. d. Bunsenges. Nr. 4. 1910) entnommen.

die Grösse der Θ_1 und Θ_2 bestimmenden Ausdrücke $K\left(\frac{3}{\varepsilon+2}\right)^2$ [siehe Gleichung (10)][1]) für dipollose und einige beliebig herausgegriffene Dipolsubstanzen angegeben sind, lässt nämlich deutlich erkennen, dass im allgemeinen

$$\left| K\left(\frac{3}{\varepsilon+2}\right)^2 \right|_{\text{Dipolmolek}} > \left| K\left(\frac{3}{\varepsilon+2}\right)^2 \right|_{\text{Dipollos}},$$

d. h. also, dass bei Dipolmolekülen im allgemeinen $|\Theta_1| < |\Theta_2|$ ist.

Das gleiche Resultat ergab sich ja auch bei der exakten Zerlegung in Tabelle 10 (CH_3Cl, HCN, SO_2)[2]). Wie sich selbst ein recht kleines Moment in der KERR-Konstante äussert, zeigt Tabelle 11a, in der die KERR-Konstanten bei annähernd gleicher Anisotropie den gleichen Gang aufweisen wie die Momente[3]).

Tabelle 11a. Benzol, Toluol und die Xylole.

$\Delta_{Gas}\cdot 10^2$ . .	4·2	4·6	—	4·6	—
$\mu\cdot 10^{18}$	0	0·4	0·6	0·4	0
K_r	12·1	24·3	14·2	24·4	22·6
$K_r\cdot\left(\frac{3}{\varepsilon+2}\right)^2$	5·95	11·34	17·8	11·45	(10·3)

[1]) Wir nehmen überall diesen Faktor, da wir nicht wissen, wie die in ihm auftretenden Zahlenkonstanten sich von Flüssigkeit zu Flüssigkeit ändern. [2]) Wo trotz eines nicht kleinen Moments K_2 klein ist, sprechen andere Dinge mit, z. B. die Differenz $[2\,b_1 - (b_2 + b_3)]$ bei H_2S oder Winkelung bei CH_3OH (zweite Berechnung in Tabelle 10). [3]) Sehr schön ist die Parallelität zwischen μ und K_r bzw. $K_r\cdot\left(\frac{3}{\varepsilon+2}\right)^2$ aus den Messungen LIPPMANNS an disubstituierten isomeren Benzolderivaten mit der polaren Gruppe in der Ebene des Ringes zu sehen. So ergeben sich für 0·0016 mol. Lösungen in Benzol folgende Werte:

	$K_r\cdot\left(\frac{3}{\varepsilon+2}\right)^2$	$\mu\cdot 10^{18}$
Benzol	5·55	0
p-Dinitrobenzol	5·65	0
m- „	8·84	3·8
o- „	13·2	6·0

	$K_r\cdot\left(\frac{3}{\varepsilon+2}\right)^2$	$\mu\cdot 10^{18}$
Benzol	5·55	0
o-Nitrotoluol . .	7·86	3·7
m- „ . .	9·58	4·2
p- „ . .	10·81	4·5

Wir werden also überall dort wenigstens, wo zu übersehen ist, dass das Moment mit den Achsen extremer Polarisierbarkeit einen von 90° bzw. 0° nicht sehr verschiedenen Winkel einschliesst, nur bei sehr kleinen Momenten bisweilen mit einem Überwiegen von K_1 über K_2 zu rechnen haben. In allen anderen Fällen ist K_2 bzw. Θ_2 für das Vorzeichen der KERR-Konstante bestimmend, so dass wir aus dem Vorzeichen der KERR-Konstanten selbst bereits Aussagen über die Lage des Moments machen können.

Von den an Flüssigkeiten gemessenen KERR-Konstanten betrachten wir auf dieser Basis zunächst die monosubstituierten Benzolderivate. Hier zeigt sich, dass nur dann, wenn der eine der Substituenten eine NH_2- oder OH-Gruppe oder sonst eine Gruppe mit Brückensauerstoff (OCH_3, OC_2H_5) ist, negative KERR-Konstanten auftreten. Das sind aber gerade die Gruppen, bei denen bei der Vektorzusammensetzung der Momente disubstituierter Benzolderivate Schwierigkeiten auftreten, die nur durch die Annahme einer Valenzwinkelung am N bzw. O behoben werden können[1]). Ebenso wie aus den letztgenannten Anomalien bei bisubstituierten Benzolen ein Schluss auf die Valenzwinkelung am O bzw. N gemacht werden konnte, kann also der Befund über die Vorzeichen der KERR-Konstanten schon bei monosubstituierten Benzolderivaten als eine Stütze für die Annahme einer Valenzwinkelung angesehen werden[2]). Dabei ist zu bemerken, dass zwar das Vorhandensein einer Neigung des Moments zur Ebene des Ringes Voraussetzung einer negativen KERR-Konstante ist, dass aber nicht umgekehrt, immer wenn eine der genannten Gruppen substituiert ist, negative KERR-Konstanten auftreten müssen, besonders auch deshalb, weil über den Einfluss der freien Drehbarkeit noch nichts Sicheres bekannt ist[3]).

---

1) K. L. WOLF, loc. cit. A. EUCKEN und L. MEYER, loc. cit.

2) K. L. WOLF, Leipziger Vorträge 1929.

3) Bei bisubstituierten Benzolderivaten mit zwei polaren Gruppen ist in vielen Fällen mit ganzer oder teilweiser Aufhebung der freien Drehbarkeit zu rechnen, da dort bei den *o*-Verbindungen sowohl Stellungen der Gruppen mit besonders ausgeprägtem Minimum der potentiellen Energie wie auch räumliche Hinderung eine Rolle spielen können (das letztere scheint z. B. bei *o*-Nitroanisol vorzuliegen, wo das beobachtete Moment wesentlich grösser ist als das berechnete). Es sei hier noch darauf hingewiesen, dass man in Analogie zu den Toluidinen auch bei den Kresolen negative KERR-Konstanten erwarten würde, während LEISER für *m*-Kresol den Wert + 657 angibt. Dazu steht aber im Widerspruch, dass man aus LIPPMANNS Messungen an Lösungen der drei isomeren Kresole in Benzol auf negative

In ähnlicher Weise wie die Benzolderivate lassen sich eine Reihe weiterer Substanzen diskutieren. So ist die Tatsache, dass CH_3Cl eine positive, CCl_3H eine negative KERR-Konstante hat, in bester Übereinstimmung mit den Vorstellungen der klassischen Stereochemie. Ferner lässt sich die negative KERR-Konstante der aliphatischen Alkohole wieder sehr gut verstehen vom Gesichtspunkt der Valenzwinkelung am Sauerstoff[1]). Dass unter diesen gerade der Tertiärbutylalkohol als einzige Ausnahme eine grosse positive KERR-Konstante hat, illustriert die reelle Existenz dieser Winkelung besonders schön[2]).

Aus den Messungen von LIPPMANN an Lösungen kann man schliesslich ebenfalls noch qualitative Aufschlüsse hinsichtlich der Molekülstruktur gewinnen. Wir wollen uns hier mit der Aufzählung einiger isomerer Moleküle begnügen, indem wir die KERR-Konstanten ihrer 1%igen[3]) Benzollösungen miteinander vergleichen: Während man aus LIPPMANNS Messungen $K_r \cdot \left(\frac{3}{\varepsilon+2}\right)^2$ für Benzol selbst zu 5·55 berechnet, findet man aus seinen Daten für 1%ige Lösungen von

Chinolin (N) die Werte $K_r \cdot \left(\frac{3}{\varepsilon+2}\right)^2 = 6{\cdot}4$

Isochinolin (N) 10·8

oder sehr schwach positive KERR-Konstanten der gelösten Stoffe schliessen muss. Ebenso weisen LIPPMANNS Messungen an Lösungen von *o*- und *m*-Chlorphenol auf negative KERR-Konstanten hin, während LEISER für das *o*-Chlorphenol +189 findet. *m*-Kresol und *o*-Chlorphenol sind aber die einzigen Benzolderivate, für die, trotzdem die OH-Gruppe die stärkste polare Gruppe ist, LEISER grosse positive Werte angibt. Sollten sich die beiden LEISERschen Werte als in ihrer Grösse oder ihrem Vorzeichen unrichtig erweisen, so kommt der Gegensatz zwischen den Benzolderivaten mit OH oder NH_2 als Substituenten zu den übrigen Benzolderivaten noch überzeugender zutage als bisher angenommen wurde.

[1]) RAMAN und KRISHNAN (loc. cit.) zerlegen mit Hilfe von Gleichung (17) in K_1 und K_2. Speziell bei den Alkoholen mit gestreckter Kohlenstoffkette finden sie, dass man, um Übereinstimmung zu erhalten, annehmen muss, dass das Moment mit der Achse grösster Polarisierbarkeit einen Winkel von mehr als 55° und weniger als 90° einschliesst. Über die Verwendung von (17) bei Dipolsubstanzen siehe die Bedenken in Anm. 2, S. 204. [2]) K. L. WOLF, Leipziger Vorträge 1929. [3]) Bei Isomeren kann man bei so verdünnten Lösungen unter Vernachlässigung der unbekannten geringen Unterschiede in den Dichten annehmen, dass Lösungen mit gleichen Gewichtsprozenten gelöster Substanz gleichviel gelöste Moleküle im Kubikzentimeter enthalten.

Anthracen die Werte $K_r \cdot \left(\frac{3}{\varepsilon + 2}\right)^2 = 7{\cdot}1$

Phenanthren 6·4

Anthracen ist also, wie zu erwarten war, offensichtlich anisotroper als das Phenanthren, während der Unterschied bei den beiden Chinolinen darauf zurückgeführt werden kann, dass beim Isochinolin das Moment ausgesprochener mit der Achse grösster Polarisierbarkeit (Richtung grösster Molekülausdehnung) zusammenfällt als beim Chinolin.

6. Schluss.

Das vorliegende Material ist geeignet, einen Überblick zu geben, wie weitgehende Schlüsse aus dem Kerr-Effekt und dem Depolarisationsgrad hinsichtlich der Molekülstruktur auch komplizierter Moleküle gezogen werden können, falls nur das Messmaterial an Dämpfen oder Lösungen vorliegt. Die Effekte führen oft gerade dort, wo man mit Dipolmessungen allein nicht weiter kommt, zum Ziele. Es ist zu erwarten, dass vor allem die Probleme der freien Drehbarkeit sich auf diesem Wege weitgehend klären lassen. Besonders erwähnen wollen wir hier die Frage nach der Struktur und dem Verhalten der *COOH*-Gruppe in den organischen Säuren. Für diese stellt die in der Fig. 3 angegebene Lage der polaren Gruppen eine Lage des Minimums der potentiellen Energie dar, die, wie die Grösse der an Fettsäuren gemessenen Momente zeigt, normalerweise die stabile Lage darzustellen

O

R *C* *H*

O

Fig. 3.

scheint[1]). Das Verhalten der Säuren auf Oberflächen, in Lösungen und bei Substitutionen spricht aber dafür, dass in vielen Fällen, z. B. bei der Solvatation oder bei einer Substitution, sich die Lage der beiden polaren Gruppen zueinander ändert, was wesentlich sein dürfte

[1]) K. L. Wolf, loc. cit. A. Eucken und L. Meyer, loc. cit.

für die Grundlagen der Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen. Es sind deshalb in Karlsruhe Untersuchungen über KERR-Effekt und Dipolmoment geeigneter organischer Säuren in Angriff genommen worden.

Ausser hinsichtlich der Molekülstruktur scheinen die aus den KERR-Effekten erschlossenen Moleküleigenschaften, vor allem also die Grösse der Polarisierbarkeit in verschiedenen Richtungen im Molekül und die Lage des Moments dazu, von wesentlicher Bedeutung zu sein für den Reaktionsmechanismus in der organischen Chemie. Für die Frage nach der Möglichkeit, Reaktionen durch äussere Felder zu beeinflussen hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit oder der Reaktionsprodukte, ergeben sich hier die Daten, die übersehen lassen, in welchen Fällen überhaupt mit solchen Effekten gerechnet werden kann. Hinsichtlich der Beeinflussung der Reaktionsprodukte erscheinen Reaktionen, bei denen (optisch) isomere Moleküle entstehen, besonders geeignet[1]).

[1]) Untersuchungen hierüber sind in Kombination mit den KERR-Effektmessungen in Karlsruhe begonnen worden, ebenso wie Versuche über die Beeinflussbarkeit der DIELS-ALDERschen Diensynthesen.

Karlsruhe, Physikal.-chem. Institut der Technischen Hochschule.
Königsberg, II. Physikal. Institut der Universität.
Oktober 1929.

Über die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes bei gutleitenden festen Elektrolyten.

Von

W. Jost.

(Eingegangen am 5. 10. 29.)

Es wird gezeigt, dass bei gutleitenden festen Salzen das OHMsche Gesetz im Bereich kleiner Feldstärken gültig ist.

Vor kurzem habe ich darauf hingewiesen, dass die SMEKALsche Theorie der Elektrizitätsleitung in festen Salzen auf ausserordentliche Schwierigkeiten führt, insbesondere deshalb, weil sich die Beweglichkeiten der wanderungsfähigen Ionen ebenso gross oder grösser ergeben als die von Elektronen in Metallen, was physikalisch nicht verständlich ist[1]).

SMEKAL sucht neuerdings dieser Schwierigkeit aus dem Wege zu gehen, indem er postuliert, dass Ionen durch das Feld abgelöst würden[2]). Das ist aber eine, ausser für extrem hohe Spannungen, kaum haltbare Annahme[3]). Um auch experimentell zu zeigen, dass auf diese Weise der Leitfähigkeitsmechanismus nicht zu deuten ist, habe ich bei α-AgJ die Leitfähigkeit bei Feldstärken von $3 \cdot 10^{-2}$ bis 8 Volt/cm gemessen. Die Messungen ergaben innerhalb der Fehlergrenzen Gültigkeit des OHMschen Gesetzes.

α-AgJ soll nach SMEKAL ein Lockerionenleiter sein, d. h. nur ein Bruchteil von 10^{-6} aller Ionen soll überhaupt für die Leitung in Frage kommen. Die in der Leitfähigkeitsformel auftretende e-Potenz, die den Bruchteil der im thermischen Gleichgewicht abgelösten Lockerionen angibt $\left(e^{-\frac{593}{T}}\right)$, variiert im Existenzgebiet des α-AgJ zwischen $^1/_4$ und $^1/_2$, ist also von der Grössenordnung 1; eine wesentliche Vermehrung der Zahl der wanderungsfähigen Ionen durch das Feld ist hier also ausgeschlossen, da praktisch schon alle Lockerionen im thermischen Gleichgewicht abgelöst sind. Aus der Gültigkeit des OHMschen Gesetzes muss also geschlossen werden, dass die mittlere Zusatzgeschwindigkeit der Ionen in Richtung des Feldes der Feldstärke pro-

---

1) W. JOST, Z. physikal. Chem. (B) **6**, 88. 1929. 2) A. SMEKAL, Z. physikal. Chem. (B) **5**, 60. 1929. Z. Physik **56**, 579. 1929. 3) W. JOST, loc. cit.

portional ist, das bedeutet aber, dass die Beweglichkeit der Ionen grösser ist, als die von Elektronen in metallischem Silber. Wären die abgelösten Ionen vollständig frei, so müsste man ihnen eine freie Weglänge von etwa 10^{-2} cm zuschreiben, um die beobachtete hohe Beweglichkeit zu erklären. Das ist aber vollständig unmöglich. Es ist damit beim *α-AgJ* experimentell gezeigt, dass die Lockerstellenhypothese SMEKALS nicht haltbar ist[1]).

[1]) Zusatz bei der Korrektur. Meine hier und früher (Z. physikal. Chem. (B) **6**, 88. 1929) gebrachten Überlegungen bleiben gültig trotz der Einwände SMEKALS (Z. physikal. Chem. (B) **6**, 103. 1929). Durch die von SMEKAL postulierten „Quantensprünge" lassen sich die beobachteten Erscheinungen nicht deuten (siehe meine demnächst erscheinende Entgegnung auf die Bemerkungen des Herrn SMEKAL).

Die Auffassung SMEKALS, dass für den Platzwechsel in festen Stoffen innere Grenzflächen wesentlich seien, würde zu folgender Konsequenz führen:

Bei Diffusion über Strecken, die sehr gross sind gegenüber den Dimensionen ungestörter Gitterbereiche ($\sim 10^{-6}$ cm) — bei normalen Diffusionsversuchen sind die Strecken meist von der Grössenordnung 1 cm — kann, sofern gewisse Bedingungen über das Verhältnis der Platzwechselgeschwindigkeit in den Gitterblöcken zu der an Grenzflächen erfüllt sind, eine Homogenisierung annähernd mit der Geschwindigkeit des Platzwechsels an den Grenzflächen erfolgen.

Für Diffusionen über Strecken von der Grössenordnung der ungestörten Gitterbereiche wäre aber nur die Platzwechselgeschwindigkeit im Innern der Gitterblöcke von Bedeutung. Da diese nach A. SMEKAL (Z. techn. Physik **8**, 561. 1927) auf Grund der Rechnungen BRAUNBEKS um mindestens sechs Zehnerpotenzen kleiner gefunden wird als an Grenzflächen, so müsste sich die Homogenisierungsgeschwindigkeit dünner Schichten extrem klein ergeben (siehe dazu auch die zahlenmässigen Betrachtungen in meiner früheren Arbeit Z. physikal. Chem. (B) **6**, 88. 1929.

Hierüber liegen nun Versuche vor von G. v. HEVESY und W. SEITH (Z. Physik **56**, 790. 1929), sowie von M. BILTZ. Es wurde die Diffusionsgeschwindigkeit der *Pb*-Ionen in festem PbJ_2 untersucht mit Hilfe eines radioaktiven Isotopen. Die in Frage kommenden Schichtdicken betrugen: $\sim 7{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ cm (Rückstossmethode), $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ cm (*α*-Strahlenmethode), sowie makroskopische Schichten in der üblichen Anordnung. (Herrn W. SEITH, Freiburg i. B., habe ich zu danken für den Hinweis auf diese Versuche.)

In allen drei Fällen ergab sich innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe Diffusionsgeschwindigkeit. Daraus folgt zwingend, dass die Diffusion in allen Teilen des PbJ_2-Realkristalls praktisch gleich schnell erfolgt ist, Grenzflächen also keine Rolle gespielt haben. Der den *Pb*-Ionen zukommende Leitfähigkeitsanteil in PbJ_2 könnte einer „Gitterionenleitung" nach SMEKAL entsprechen. Aber auch die wandernden Gitterionen sollten sich nach SMEKAL (Z. Physik **45**, 869. 1927, Z. techn. Physik **8**, 561. 1927) an inneren Grenzflächen bewegen, was mit dem Befund von v. HEVESY nicht vereinbar ist.

Systematische Untersuchungen über die Abhängigkeit der Homogenisierungsgeschwindigkeit von der Schichtdicke sind im Gange.

Gleichzeitig teile ich Versuche mit, die an $AgCl$ zur Prüfung des Ohmschen Gesetzes schon vor einiger Zeit ausgeführt wurden. Solche Versuche liegen bisher nur an schlechtleitenden Salzen vor[1]). Sie ergaben Proportionalität zwischen Feldstärke und Spannung bei Feldern von 1 bis zu 600 Volt/cm. Bei höheren Feldstärken ist gelegentlich ein Anwachsen der Leitfähigkeit beobachtet[2]).

Es erschien daher erwünscht, Material auch über das Verhalten gutleitender Salze beizubringen.

Die Versuche.

Die Messungen erfolgten derart, dass durch einen Stab des betreffenden Materials ein Strom bekannter Stärke geschickt wurde. An dem Stab befanden sich Sonden aus Silberdraht, zwischen denen die Potentialdifferenz gemessen wurde.

Das AgJ war eingeschmolzen in ein Rohr aus Jenaer Glas von etwa 4 mm Durchmesser, in das von unten und oben die Zuführungselektroden aus Silberdraht hereinragten; die Potentialsonden waren durch seitliche kapillare Ansatzrohre eingeführt. Strom und Spannung wurden an direkt zeigenden Drehspulinstrumenten abgelesen; dies war nötig, da die Messungen sehr schnell ausgeführt werden mussten wegen der hohen auftretenden Stromstärken (bis 13 Amp./cm²). Bei den höchsten angelegten Spannungen wurde der Strom zur Messung nur etwa 1 Sekunde eingeschaltet und für die in dieser Zeit durch den Strom bewirkte Erwärmung des Systems noch eine Korrektur angebracht, die allerdings nicht sehr gross ist, da der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit des α-AgJ sehr klein ist (nur 2 für 400°)[3]).

Das angewandte AgJ war aus metallischem Silber und Jod dargestellt worden. Da es bei kleinen Feldstärken innerhalb der Fehlergrenzen, mit denen die Dimensionen des Systems bestimmt werden konnten, dieselbe Leitfähigkeit zeigte, wie die von Tubandt untersuchten Salze, so ist damit gleichzeitig experimentell bewiesen, dass so hergestellte Präparate normale Leitfähigkeit besitzen, was von Smekal angezweifelt worden war[4]).

[1]) D. v. Seelen, Z. Physik **29**, 125. 1925. A. Goldhammer, Z. Physik **57**, 179. 1929. [2]) F. Quittner, Z. Physik **56**, 597. 1929. [3]) Störungen durch lokale Schmelzungen sind nicht zu befürchten, da die Leitfähigkeit des festen Salzes bei der Versuchstemperatur nur wenig kleiner ist als die der Schmelze. Selbst wenn die ganze zugeführte Wärme zum Schmelzen eines Teiles des Salzes verbraucht wurde, läge der dadurch hervorgerufene Fehler innerhalb der Grenzen der erreichten Messgenauigkeit. [4]) A. Smekal, Z. physikal. Chem. (B) **5**, 60. 1929.

In der Tabelle 1 geben wir die Versuchsergebnisse wieder. Die stärkeren Schwankungen bei höheren Feldstärken sind bedingt durch Stromschwankungen, deren Ursache in wechselndem Kontakt an der Kathode infolge des dort abgeschiedenen Silbers zu suchen sein dürfte.

TUBANDT fand bei derselben Temperatur von 218° C eine Leitfähigkeit von 1·63.

Tabelle 1. Leitfähigkeit von α-*AgJ*. $t = 218°$ C.

Feldstärke (Volt/cm)	Leitfähigkeit
0·028	1·59
0·035	1·60
0·044	1·64
0·097	1·55
0·18	1·60
0·46	1·52
0·55	1·51
0·67	1·39
0·88	1·43
2·9	1·32
4·0	1·40
5·7	1·43
8·0	1·37

Eine Ausdehnung der Messungen auf höhere Feldstärken war wegen der grossen Wärmeentwicklung mit dieser einfachen Methode nicht möglich.

Zu den Messungen an *AgCl* war ein Präparat verwandt worden, das nach der Methode von TUBANDT unter Anwendung aller in Frage kommenden Vorsichtsmassregeln gewonnen war. Es wurde im Dunkeln in Form eines etwa 9 mm dicken Stabes gegossen. Als Stromzuführungen dienten Silberbleche. Zwischen Salz und Kathode musste nach dem Vorgang von TUBANDT eine Schicht von Jodsilber eingeschoben werden, um das Durchwachsen von Metallfäden zu verhindern. Zwischen *AgJ* und *AgCl* wurde ebenfalls nach dem Vorgang TUBANDTS eine Schicht *AgBr* eingeschoben, zur Umgehung des tiefschmelzenden Eutektikums von *AgJ* und *AgCl*. Die Potentialmessungen erfolgten wiederum an Sonden aus Silberdraht, die an dem Substanzstab angebracht waren, und zwar konnte hier nach der Kompensationsmethode gemessen werden, da in Anbetracht der viel geringeren Leitfähigkeit des *AgCl* der Strom beliebig lange fliessen durfte. Ungenauigkeiten verursachten hier wieder bei höheren Spannungen auftretende Stromschwankungen. Die Resultate sind in der Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2. Leitfähigkeit von *AgCl* bei 300° C.

Feldstärke (Volt/cm)	Leitfähigkeit · 10^3
0·08	2·0
0·23	2·0
0·25	2·0
0·49	1·9
0·84	1·9
1·63	1·9
3·40	2·0
3·63	1·8
4·24	2·0
4·75	2·0
6·56	1·9
8·95	2·1
	Mittel 1·95

Der Absolutwert der Leitfähigkeit stimmt mit den von Tubandt angegebenen Werten befriedigend überein (1·5 bzw. $1{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$).

Sowohl bei *AgCl* als auch bei *AgJ* dürfte eine Ausdehnung der Messungen auf wesentlich höhere Feldstärken und eine Vergrösserung der Messgenauigkeit möglich sein durch Verwendung registrierender Messinstrumente sehr kurzer Einstelldauer (Oszillographen). Solche Messungen sind in Vorbereitung.

Hannover, Physikal.-chem. Institut der Technischen Hochschule.

Über den Aussalzeffekt an Dichloräthanen und -propanen.

Von

P. Gross.

(Eingegangen am 13. 7. 29.)

(Aus dem Englischen übersetzt.)

Es wurden die Löslichkeiten von 1, 1-Dichloräthan, 1, 2-Dichloräthan, 1, 2-Dichlorpropan, 1, 3-Dichlorpropan und Kohlenstofftetrachlorid in Wasser und 0·5 mol. KCl und $MgSO_4$-Lösung bestimmt. Eine Beziehung zwischen Löslichkeit, Aussalzeffekt und Dipolmoment der ausgesalzenen Substanzen ergab sich nicht.

In den letzten Jahren sind eine Anzahl von Untersuchungen über Aussalzen aus wässerigen Lösungen angestellt worden, um die Gültigkeit der DEBYEschen Theorie der Ioneninteraktion der starken Elektrolyte zu prüfen. Die meisten Messungen bezogen sich auf die Löslichkeiten von schwerlöslichen Salzen in Lösungen anderer Salze. Wegen des eben bezeichneten speziellen Zwecks haben diese Untersuchungen aber wenig Einblick in den Mechanismus des Aussalzeffekts gewährt, da die ausgesalzenen Substanzen chemisch sehr kompliziert waren. Um nun tiefer in diesen Mechanismus eindringen zu können, wurden Versuche mit chemisch einfacheren Stoffen ausgeführt, über die im folgenden berichtet wird. Es wurden die Löslichkeiten der Isomeren des Dichloräthans und zweier Isomere des Dichlorpropans in Wasser, in 0·5 mol. Kaliumchloridlösung und in 0·5 mol. Magnesiumsulfatlösung bestimmt. Fernerhin wurden ihre Dipolmomente gemessen, da diese nach DEBYE die Polarität einer Molekel zahlenmässig zu erfassen gestatten. Zum Vergleich wurden Löslichkeitsbestimmungen von Kohlenstofftetrachlorid angestellt, das zwar chemisch den Isomeren ähnlich ist, im Gegensatz zu ihnen aber ein sehr kleines Dipolmoment besitzt.

Da für die Konzentrationsbestimmung von Substanzen dieser Art in Wasser und noch mehr in Salzlösungen die üblichen chemisch-analytischen Methoden versagten, war es nötig, für die Löslichkeitsbestimmungen eine neue Methode auszuarbeiten. Da diese mit allen Einzelheiten demnächst an anderer Stelle beschrieben wird, soll hier nur ein Auszug gegeben werden.

10 bis 20 cm³ der Flüssigkeit, deren Löslichkeit bestimmt werden sollte, wurden mit ungefähr 500 cm³ des Lösungsmittels (Wasser oder

Salzlösung) in einem dünnwandigen Glaskolben mit Glasstopfen in einem Thermostaten, der auf 25 ± 0·01° C eingestellt war, bis zur Erreichung des Gleichgewichts geschüttelt. Ein Teil der Lösung wurde entnommen und mit Hilfe eines transportablen Zeissschen Flüssigkeitsinterferometers analysiert. Die Vergleichslösung in der zweiten Interferometerkammer bestand in jedem Falle aus dem gleichen destillierten Wasser oder der gleichen gesättigten Salzlösung, mit der die Untersuchungslösungen hergestellt waren. Unmittelbar nach Entnahme dieser Probe wurden eine oder mehrere Proben der gesättigten Lösung aus den Gefässen im Thermostaten in eine abgewogene Menge Wasser bzw. Salzlösung in eine Glasstopfenflasche gegeben. Diese verdünnten Lösungen wurden gewogen und ebenfalls im Interferometer analysiert. Eine Eichkurve für jede Substanz in jedem Lösungsmittel wurde durch Auflösen abgewogener Mengen Flüssigkeit in gewogener Menge Lösungsmittel (500 oder 1000 g) und Schütteln in einer mit Glasstopfen versehenen Flasche hergestellt. Bei Umwandlung der Zahl der Trommelteilstriche am Interferometer in die Zahl der verschobenen Interferenzbanden nach der Methode von GANS und BOSE[1]) fand man, dass die Zahl der verschobenen Banden eine lineare Funktion der Konzentration der Isomeren in Wasser und in den KCl- und $MgSO_4$-Lösungen war. Bei Vorhandensein der Eichkurven liess sich die Konzentration der Substanzen in den gesättigten Lösungen und den aus ihnen gewonnenen verdünnten Lösungen bestimmen.

Die verwandten Substanzen waren aus reinsten Handelsprodukten dargestellt. Diese wurden einer oder mehreren fraktionierten Destillationen unterworfen unter Verwendung eines vollkommen aus Glas bestehenden Apparats mit einer 1·5 m langen Kolonne von der früher beschriebenen Art[2]).

1, 1-Dichloräthan. Es wurde eine Fraktion von 414 g mit Kp. 57·0° bis 57·1° C verwandt.

1, 2-Dichloräthan. Es wurde eine Fraktion von 637 g mit Kp. 83·6° bis 83·8° C verwandt.

1, 2-Dichlorpropan. Das 100 g enthaltende Handelsprodukt wurde dreimal fraktioniert und eine konstant siedende Fraktion der dritten Fraktionierung (257 g) mit Kp. 96·4° bis 96·6° C verwandt.

1, 3-Dichlorpropan. 507 g einer Fraktion mit Kp. 120·5° bis 120·6° C wurden verwandt.

---

[1]) GANS und BOSE, Z. Instrumentenkunde **36**, 137. 1916. [2]) GROSS und WRIGHT, J. Ind. Eng. Chem. **13**, 701. 1921.

Bei den Fraktionierungen wurde die Temperatur mit einem von dem U. S. Bureau of Standards geeichten Thermometer gemessen, die Drucke wurden mit einem Präzisionsbarometer bestimmt.

Kohlenstofftetrachlorid. „Kohlenstofftetrachlorid schwefelfrei für analytische Zwecke“ von Kahlbaum wurde ohne weitere Reinigung verwandt.

Ungefähr 20 Liter einer KCl-Lösung, die 0·5 Mole KCl auf 1000 g Wasser (0·5 molal) enthielt, wurde durch Einwägen hergestellt. Da sbenutzte KCl war von Kahlbaum „mit Garantieschein“.

Die 0·5 molale $MgSO_4$-Lösung enthielt 0·5 Mole $MgSO_4$ auf 1000 g Wasser und war in ähnlicher Weise hergestellt. Das verwandte Präparat war von Kahlbaum „mit Garantieschein“.

Die Konzentrationen der Lösung war wahrscheinlich auf 0·1% genau, und da die Proben der gleichen Lösung sowohl für die Eichung, als auch für die Bestimmung der Löslichkeit bei allen fünf Substanzen benutzt wurden, sind die Resultate streng vergleichbar.

Zum Bereiten der Lösung wurde destilliertes Wasser von guter Qualität verwandt usw.

Neben den oben erwähnten 1, 2- und 1, 3-Dichlorpropanen wurden auch die 1, 1- und 2, 2-Dichlorpropane dargestellt und es wurde versucht, mit ihnen die gleichen Messungen durchzuführen. Da sich aber ihre Wasserlöslichkeiten mit der Zeit änderten, erwies sich, dass Hydrolyse stattfand. Aus diesem Grunde wurde von den Löslichkeitsmessungen für diese zwei Fälle abgesehen.

Bei den übrigen fünf Substanzen konnte keine Hydrolyse nachgewiesen werden, obwohl in jedem Falle sorgfältig in wässeriger und Salzlösung auf sie untersucht wurde. Das Erreichen des Sättigungsgleichgewichts wurde dadurch festgestellt, dass bei in Intervallen entnommenen Proben eine konstante Einstellung der Interferometertrommel erhalten wurde. Bei unserer Schüttelvorrichtung und den verwandten dünnwandigen zylindrigen Flaschen war das Gleichgewicht gewöhnlich in etwa 5 Stunden erreicht, aber in keinem Falle wurden Bestimmungen bei weniger als 24 stündigem Schütteln gemacht, die meisten Messungen beziehen sich auf eine Schütteldauer von 48 Stunden.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle angegeben. Diese enthält ausserdem die Löslichkeit von drei unserer Substanzen in Wasser, die interpoliert sind aus für 20° bis 30° C angegebenen Werten von Rex[1]), dessen Messungen die einzigen vorhandenen für Substanzen dieser Art in Wasser zu sein scheinen.

---

[1]) Rex, Z. physikal. Chem. **55**, 365. 1906.

Diese Werte sind durchaus höher als die in vorliegender Arbeit gefundenen, aber das scheint auf die von Rex verwandte Methode zurückzuführen zu sein. Er mass das Volumen der mit einer gegebenen Menge Wasser geschüttelten Flüssigkeit vor und nach dem Schütteln und berechnete aus der Differenz die Löslichkeit. Die Volumina wurden abgelesen an einer kalibrierten Kapillare am Boden des Gefässes und scheinbar ist der durch die Benetzung der grossen Gefässwände entstandene Verlust nicht in Rechnung gestellt worden. Dieser Verlust erscheint im Resultat als eine Erhöhung der Löslichkeit.

Tabelle.

Löslichkeit in	1, 1-Dichloräthan	1, 2-Dichloräthan	1, 2-Dichlorpropan	1, 3-Dichlorpropan	Kohlenstofftetrachlorid
Wasser					
Grammol auf 1000 g H_2O	5·06	8·65	2·80	2·73	0·77
Mol auf 1000 g H_2O	0·0511	0·0874	0·0248	0·0243	0·0050
0·5 mol. Kaliumchlorid					
Grammol auf 1000 g H_2O	4·43	7·52	2·41	2·30	0·65
Mol auf 1000 g H_2O	0·0448	0·0760	0·0214	0·0204	0·0042
Prozentuelle Abnahme der Löslichkeit gegenüber der Löslichkeit in Wasser	12·5	13·0	13·6	15·7	16
0·5 mol. Magnesiumsulfat					
Grammol auf 1000 g H_2O	3·16	5·52	1·60	1·58	0·48
Mol auf 1000 g H_2O	0·0319	0·0558	0·0142	0·0140	0·0031
Prozentuelle Abnahme der Löslichkeit gegenüber der Löslichkeit in Wasser	37·6	36·2	42·9	42·1	38
Löslichkeit in H_2O (Rex[1]) Grammol auf 1000 g H_2O . .	5·45	8·81	—	—	0·82
Dipolmoment · 10^{18}	1·98[2])	1·86[2])	1·85[2])	2·24[2])	0·0[3])

Im folgenden ist die Fehlergrösse für unsere Messungen abgeschätzt. Für die 1, 2-Dichloräthanlösung beträgt sie 1%; für die wässerige CCl_4-Lösung kann der Fehler bei der Löslichkeitsbestimmung bis zu 5% betragen, da in diesem Falle die untere Grenze der

[1]) Rex, Z. physikal. Chem. **55**, 365. 1906. [2]) Unveröffentlicht; erscheint demnächst in Physikal. Ztschr. [3]) Williams, Physikal. Ztschr. **29**, 178. 1928.

Interferometerempfindlichkeit mit der verfügbaren Kammer, die 40 mm lang war, erreicht war; für die 1,1-Dichloräthanlösung ungefähr 2%, für die Dichlorpropane ungefähr 2·5%. Einen Anhalt für die wahre Empfindlichkeit der Methode gewinnt man, wenn man berücksichtigt, dass die Fehlergrenze ungefähr 0·005 und 0·01% wird, wenn sie auf die Zusammensetzung der ganzen Lösung bezogen wird.

Am Schluss der Tabelle sind die Werte der Dipolmomente für die fünf Substanzen verzeichnet. Bei Betrachtung der Zahlen erkennt man, dass trotz der grossen Verschiedenheit der Löslichkeiten der Stoffe in Wasser die entsprechenden Aussalzeffekte für KCl und $MgSO_4$ für alle Substanzen von der gleichen Grössenordnung sind. Wie es die Theorie von Debye fordert, wächst der Aussalzeffekt mit wachsender Ionenladung.

Zwischen der Grösse der Dipolmomente und der Löslichkeit in Wasser oder dem Betrag des Aussalzeffekts besteht keine Beziehung. Es muss im Gegenteil festgestellt werden, dass sich für Kohlenstofftetrachlorid praktisch derselbe Aussalzeffekt wie für die anderen Substanzen ergibt, trotzdem das Dipolmoment von Kohlenstofftetrachlorid gleich Null ist. Das Molekül des Kohlenstofftetrachlorids ist symmetrisch und besteht wahrscheinlich aus einer Gruppe von kompensierten Dipolen, deren resultierendes Moment, das bei der Messung allein erfasst wird, Null ist. Die Tatsache, dass in diesem Falle ein Aussalzeffekt beobachtet wird, bedeutet entweder, dass die Nähe der Salzionen so gross ist, dass diese Symmetrie nicht länger wirksam ist gegenüber den Feldkräften, die die Ionen umgeben, oder dass das Kohlenstofftetrachloridmolekül in wässeriger Lösung in einer Weise solvatisiert ist, dass ein mit Dipolmoment behaftetes Aggregat resultiert.

Um die Gültigkeit der von Debye[1]) aufgestellten Aussalzgleichung zu prüfen, ist vorgesehen, die Dielektrizitätskonstanten der gesättigten Lösungen der untersuchten Stoffe in Wasser zu bestimmen.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Löslichkeiten von 1,1-Dichloräthan, 1,2-Dichloräthan, 1,2-Dichlorpropan und Kohlenstofftetrachlorid in Wasser und in 0·5 mol. KCl- und $MgSO_4$-Lösungen bestimmt.

2. Diese Löslichkeiten und die aus ihnen berechneten „Aussalz“-Effekte zeigen keine Beziehung zu den Dipolmomenten der Moleküle der ausgesalzenen Substanzen.

[1]) Debye, Z. physikal. Chem. **130**, 57. 1927 (Cohen-Festband).

Diese Werte sind durchaus höher als die in vorliegender Arbeit gefundenen, aber das scheint auf die von Rex verwandte Methode zurückzuführen zu sein. Er mass das Volumen der mit einer gegebenen Menge Wasser geschüttelten Flüssigkeit vor und nach dem Schütteln und berechnete aus der Differenz die Löslichkeit. Die Volumina wurden abgelesen an einer kalibrierten Kapillare am Boden des Gefässes und scheinbar ist der durch die Benetzung der grossen Gefässwände entstandene Verlust nicht in Rechnung gestellt worden. Dieser Verlust erscheint im Resultat als eine Erhöhung der Löslichkeit.

Tabelle.

Löslichkeit in	1, 1-Dichloräthan	1, 2-Dichloräthan	1, 2-Dichlorpropan	1, 3-Dichlorpropan	Kohlenstofftetrachlorid
Wasser					
Grammol auf 1000 g H_2O	5·06	8·65	2·80	2·73	0·77
Mol auf 1000 g H_2O	0·0511	0·0874	0·0248	0·0243	0·0050
0·5 mol. Kaliumchlorid					
Grammol auf 1000 g H_2O	4·43	7·52	2·41	2·30	0·65
Mol auf 1000 g H_2O	0·0448	0·0760	0·0214	0·0204	0·0042
Prozentuelle Abnahme der Löslichkeit gegenüber der Löslichkeit in Wasser	12·5	13·0	13·6	15·7	16
0·5 mol. Magnesiumsulfat					
Grammol auf 1000 g H_2O	3·16	5·52	1·60	1·58	0·48
Mol auf 1000 g H_2O	0·0319	0·0558	0·0142	0·0140	0·0031
Prozentuelle Abnahme der Löslichkeit gegenüber der Löslichkeit in Wasser	37·6	36·2	42·9	42·1	38
Löslichkeit in H_2O (Rex[1]) Grammol auf 1000 g H_2O . .	5·45	8·81	—	—	0·82
Dipolmoment · 10^{18}	1·98[2])	1·86[2])	1·85[2])	2·24[2])	0·0[3])

Im folgenden ist die Fehlergrösse für unsere Messungen abgeschätzt. Für die 1, 2-Dichloräthanlösung beträgt sie 1%; für die wässerige CCl_4-Lösung kann der Fehler bei der Löslichkeitsbestimmung bis zu 5% betragen, da in diesem Falle die untere Grenze der

[1]) Rex, Z. physikal. Chem. **55**, 365. 1906. [2]) Unveröffentlicht; erscheint demnächst in Physikal. Ztschr. [3]) Williams, Physikal. Ztschr. **29**, 178. 1928.

Interferometerempfindlichkeit mit der verfügbaren Kammer, die 40 mm lang war, erreicht war; für die 1.1-Dichloräthanlösung ungefähr 2%, für die Dichlorpropane ungefähr 2·5%. Einen Anhalt für die wahre Empfindlichkeit der Methode gewinnt man, wenn man berücksichtigt, dass die Fehlergrenze ungefähr 0·005 und 0·01% wird, wenn sie auf die Zusammensetzung der ganzen Lösung bezogen wird.

Am Schluss der Tabelle sind die Werte der Dipolmomente für die fünf Substanzen verzeichnet. Bei Betrachtung der Zahlen erkennt man, dass trotz der grossen Verschiedenheit der Löslichkeiten der Stoffe in Wasser die entsprechenden Aussalzeffekte für KCl und $MgSO_4$ für alle Substanzen von der gleichen Grössenordnung sind. Wie es die Theorie von Debye fordert, wächst der Aussalzeffekt mit wachsender Ionenladung.

Zwischen der Grösse der Dipolmomente und der Löslichkeit in Wasser oder dem Betrag des Aussalzeffekts besteht keine Beziehung. Es muss im Gegenteil festgestellt werden, dass sich für Kohlenstofftetrachlorid praktisch derselbe Aussalzeffekt wie für die anderen Substanzen ergibt, trotzdem das Dipolmoment von Kohlenstofftetrachlorid gleich Null ist. Das Molekül des Kohlenstofftetrachlorids ist symmetrisch und besteht wahrscheinlich aus einer Gruppe von kompensierten Dipolen, deren resultierendes Moment, das bei der Messung allein erfasst wird, Null ist. Die Tatsache, dass in diesem Falle ein Aussalzeffekt beobachtet wird, bedeutet entweder, dass die Nähe der Salzionen so gross ist, dass diese Symmetrie nicht länger wirksam ist gegenüber den Feldkräften, die die Ionen umgeben, oder dass das Kohlenstofftetrachloridmolekül in wässeriger Lösung in einer Weise solvatisiert ist, dass ein mit Dipolmoment behaftetes Aggregat resultiert.

Um die Gültigkeit der von Debye[1]) aufgestellten Aussalzgleichung zu prüfen, ist vorgesehen, die Dielektrizitätskonstanten der gesättigten Lösungen der untersuchten Stoffe in Wasser zu bestimmen.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Löslichkeiten von 1.1-Dichloräthan, 1.2-Dichloräthan, 1.2-Dichlorpropan und Kohlenstofftetrachlorid in Wasser und in 0·5 mol. KCl- und $MgSO_4$-Lösungen bestimmt.

2. Diese Löslichkeiten und die aus ihnen berechneten „Aussalz"-Effekte zeigen keine Beziehung zu den Dipolmomenten der Moleküle der ausgesalzenen Substanzen.

[1]) Debye, Z. physikal. Chem. **130**, 57. 1927 (Cohen-Festband).

3. Da der Aussalzeffekt auf eine Verdichtung der Moleküle im Ionenfeld zurückgeführt wird, so kann man vermuten, dass die Kompensation der Momente, die bei dem symmetrischen CCl_4-Molekül ein Moment Null ergibt, gestört wird, falls umgebende Ionenfelder vorhanden sind.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. PETER DEBYE, der mir die Ausführung dieser Messungen am Physikalischen Institut der Universität Leipzig möglich machte und dessen Anregungen und Beistand mir sehr förderlich waren, meinen ergebenen Dank aussprechen. Ebenso bin ich Herrn Dr. HEINRICH SACK für seine Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität.
Durham, North-Carolina, Department of Chemistry of Duke University.
Januar 1929.

Eigenschaften der Phasen von Übergangselementen in binären Systemen mit Bor, Kohlenstoff und Stickstoff.

Von

Gunnar Hägg.

(Eingegangen am 28. 10. 29.)

Durch Vergleich von bisher gemachten Erfahrungen wird gezeigt, dass die Phasen zwischen *B*, *C* und *N* mit Übergangsmetallen metallisch sind im Gegensatz zu Phasen zwischen diesen Metalloiden und anderen Metallen. Diese Regelmässigkeiten sind wahrscheinlich durch die kleine Atomgrösse der genannten Metalloide verursacht. Für die Phasen von den Übergangsmetallen mit *B*, *C* und *N* werden gewisse regelmässige Veränderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften gezeigt. Es wird hervorgehoben, dass die Metallatome in vielen von diesen Phasen in Gittern dichtester Kugelpackungen geordnet sind, und es wird versucht, die Bedingungen für die Entstehung dieser Strukturen zu finden.

Im Anschluss an gewisse röntgenographische Untersuchungen, die im hiesigen Institut ausgeführt worden sind, hat der Verfasser versucht, aus dem bis jetzt an Boriden, Carbiden und Nitriden der Übergangselemente gewonnenen Beobachtungsmaterial einige allgemeine zusammenfassende Schlussfolgerungen zu ziehen.

Allgemeine Eigenschaften.

Eine Zusammenstellung der Eigenschaften von binären Phasen zwischen einem Metall einerseits und Bor, Kohlenstoff oder Stickstoff andererseits zeigt, dass im allgemeinen die Phasen metallischen Charakter besitzen, wenn das Metall ein Übergangselement ist. Ist das Metall kein Übergangselement, so sind die entsprechenden Phasen nichtmetallisch. Was die Nitride betrifft, so hat Verfasser schon früher diese Tatsache hervorgehoben[1]).

In Tabelle 1 sind die Resultate einer vorläufigen derartigen Zusammenstellung aufgeführt. Zum Vergleich sind auch die Eigenschaften der entsprechenden Hydride angegeben. Ein M bedeutet, dass die untersuchten Phasen des entsprechenden binären Systems metallischen Charakter besitzen. Eine Phase wird als metallisch angesehen, wenn in der Literatur Angaben von Metallglanz oder metallischem Leitvermögen gemacht werden. Wenn auch diese Andeu-

[1]) G. Hägg, Nova Acta Regiae Soc. Scient. Upsaliensis, Ser. IV, Vol. 7, Nr. 1 (in englischer Sprache).

Tabelle 1.

Nr.	Metall	*H*	*B*	*C*	*N*
3	*Li*	—	X	—	—
4	*Be*	—[1]	—	—	—
11	*Na*	—	O	—	—
12	*Mg*	—[1]	—	—	—
13	*Al*	—	O	—	—
19	*K*	—	O	—	—
20	*Ca*	—	—	—	—
21	*Sc*	M	O	M	M
22	*Ti*	M	M	M	M
23	*V*	M	M	M	M
24	*Cr*	M	M	M	M
25	*Mn*	M	M	M	M
26	*Fe*	M	M	M	M
27	*Co*	M	M	M	—?
28	*Ni*	M	M	M	—?
29	*Cu*	?	O	—	?
30	*Zn*	—[1]	—	—	—
31	*Ga*	—[1]	X	X	X
32	*Ge*	—	X	X	X
37	*Rb*	—	X	—	—
38	*Sr*	—	—	—	—
39	*Y*	M	O	M	M
40	*Zr*	M	M	M	M
41	*Nb*	M	X	M	M
42	*Mo*	—	M	M	M
44	*Ru*	M	X	X	X
45	*Rh*	M	X	X	X
46	*Pd*	M	M	X	X
47	*Ag*	—[1]	O	M	—
48	*Cd*	—[1]	X	X	—
49	*In*	—	O	O	O
50	*Sn*	—	—	—	O
51	*Sb*	—	X	X	O
55	*Cs*	—	X	—	—
56	*Ba*	—	—	—	—
57—71	Lanthaniden	M	X	M	M
72	*Hf*	X	X	X	M
73	*Ta*	M	O	M	M
74	*W*	M[2]	M	M	M
76	*Os*	M[2]	X	X	X
77	*Ir*	M	M	O	X
78	*Pt*	M	M	O	O
79	*Au*	—[1]	—	O	O
80	*Hg*	—[1]	—	—	—
81	*Tl*	—[1]	—	—	—
82	*Pb*	—	—	—	O
83	*Bi*	—	—	—	—
90	*Th*	M	M	M	M
92	*U*	M[2]	M	M	M

[1]) Vielleicht eine äusserst unbedeutende Absorption. [2]) Nur geringe Löslichkeit.

tungen des metallischen Charakters nicht sehr definiert sind, so sind sie doch im Durchschnitt ziemlich zuverlässige Kriterien. Ein Strich bedeutet, dass die entsprechenden Phasen nichtmetallisch sind oder dass überhaupt keine Phasen nachgewiesen sind. Ein O bedeutet unvollständige oder widersprechende Angaben, ein X gibt an, dass in der Literatur keine Angaben gefunden worden sind.

Die Zusammenstellung in der Tabelle ist, wie gesagt, das Resultat von vorläufigen Literaturstudien und dürfte darum nicht in allen Punkten ganz richtig sein, besonders wo es sich um alte Angaben handelt. Die Tabelle zeigt trotzdem, dass von den untersuchten Phasen alle, die von Übergangsmetallen gebildet sind, metallischen Charakter besitzen, während alle anderen, mit einer Ausnahme, nichtmetallisch sind. Diese einzige Ausnahme bilden die Silbercarbide, die als metallisch angegeben werden[1]. Diese alten Angaben erfordern aber eine Bestätigung.

Abgesehen von dieser möglichen Ausnahme und vielleicht auch einigen anderen zweifelhaften Angaben hebt also die Tabelle den metallischen Charakter von Phasen von Übergangselementen mit B, C und N hervor und zeigt auch die ausgeprägte Analogie zwischen diesen Phasen und den entsprechenden Hydriden[2].

Die Ursache dieser Regelmässigkeiten ist schwer zu finden, aber es scheint, als ob sie in nahem Zusammenhang mit der Kleinheit der Atome H, B, C und N steht.

Untersucht man die Eigenschaften von Phasen zwischen Metallen einerseits und Metalloiden andererseits, so kann man für die Phasen, die andere Metalloide als H, B, C und N enthalten, keine solchen Regelmässigkeiten auffinden, wenn es auch scheint, als ob die Übergangsmetalle eine besonders grosse Neigung zu der Bildung von metallischen Phasen haben.

In der Tat haben die Elemente H, B, C, N und O die kleinsten Atomradien aller Elemente, wenn man die Atome nach GOLDSCHMIDT als kugelförmig betrachtet. Von diesen vier Elementen hat B den grössten Radius, der jedoch kaum grösser als 0·9 Å ist (siehe weiter unten).

---

[1] Nach Untersuchungen von GAY-LUSSAC, LIEBIG und REDTENBACHER, BERZELIUS und REGNAULT. [2] Wie aus der Tabelle hervorgeht, hat Verfasser keinen Unterschied zwischen „fester Lösung" und „chemischer Verbindung" gemacht. Ein Produkt, das Metall und Metalloid (H, B, C oder N) enthält, wird als „Phase" des entsprechenden binären Systems bezeichnet, unabhängig davon, ob es als feste Lösung des Metalloids im Metall betrachtet werden kann oder nicht.

Die Radien aller anderen neutralen Atome sind grösser als 1 Å. Der Sauerstoff gehört also auch zu den Elementen mit geringem Atomradius. Die Oxyde zeigen trotzdem nicht die Regelmässigkeiten der Hydride, Boride, Carbide und Nitride, was wohl dadurch zu erklären ist, dass die Sauerstoffatome in den Oxyden negativ ionisiert sind und dadurch einen weit grösseren Radius besitzen als das neutrale Atom; denn der Radius des zweifach negativ ionisierten Sauerstoffatoms beträgt nach GOLDSCHMIDT mehr als 1·3 Å.

Studiert man die Eigenschaften dieser metallischen Phasen der Übergangsmetalle mit *B*, *C* und *N*, so findet man gewisse Regelmässigkeiten und graduelle Veränderungen der Eigenschaften, die möglicherweise von den Variationen der Atomgrösse oder des Elektronendefekts des Metallatoms verursacht sein können.

Um diese graduellen Veränderungen zu illustrieren, vergleichen wir die Eigenschaften von binären Phasen, die aus einem Metall einer Übergangsreihe und einem der Metalloide *B*, *C* oder *N* bestehen. Die am vollständigsten untersuchte Reihe bilden die Nitride der Übergangsmetalle *Sc* bis *Ni*.

Es ist zunächst auffallend, wie in dieser Reihe die Stärke, mit der der Stickstoff am Metall gebunden ist, abnimmt, wenn die Ordnungszahl des Metalls wächst. Man sieht dies, wenn man die Stickstoffdrucke der verschiedenen Nitride vergleicht. Bei den Nitriden des Scandiums, Titans, Vanadins und Chroms entspricht die Zusammensetzung der stickstoffreichsten Phase, die man überhaupt hergestellt hat, der Formel *MeN*. Die Stickstoffdrucke dieser höchstazotierten Phasen sind auch bei sehr hohen Temperaturen kleiner als 1 Atm. *ScN* und *TiN* schmelzen z. B. oberhalb 2000° C ohne Zersetzung, *VN* schmilzt bei ungefähr 2000° C unter langsamer Zersetzung, während die Zersetzungstemperatur von *CrN* noch oberhalb 1000° C liegt. Man merkt also schon hier eine Abnahme der Dissoziationstemperatur. Diese höchstazotierten Nitridphasen können durch Einwirkung von Stickstoff auf die erhitzten Metalle hergestellt werden. Stickstoff reagiert im allgemeinen sehr langsam mit Übergangsmetallen, aber wegen der hohen Zersetzungstemperaturen dieser Phasen kann man die Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhöhung auf ziemlich hohe Temperatur wesentlich beschleunigen.

Das stickstoffreichste hergestellte Mangannitrid enthält etwa 40 Atomproz. *N*. Der Stickstoffdruck dieses Nitrids wächst schon bei niedriger Temperatur (etwa 500° C) bis auf 1 Atm. Da die Reaktions-

und Diffusionsgeschwindigkeiten bei der Stickstoffazotierung unterhalb dieser Temperatur äusserst niedrig sind, kann man in verhältnismässig kurzer Zeit diese Phase durch Stickstoffazotierung nicht bekommen. Die stickstoffärmere Nitridphase kann man aber durch Stickstoffazotierung herstellen. Sie hat niedrigere Stickstoffdrucke und man kann darum die Azotierung bei einer so hohen Temperatur ausführen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit ziemlich gross wird. Um die stickstoffreichste Phase herzustellen, muss man die Azotierung mit Ammoniak durchführen. Teils ist nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit bei derselben Temperatur viel grösser bei Azotierung mit Ammoniak als mit Stickstoff, und teils kann man bei der Ammoniakazotierung die Temperatur höher treiben als bei der Stickstoffazotierung. In strömendem Ammoniak von Atmosphärendruck sind nämlich die Nitride existenzfähig, auch wenn ihr Stickstoffdruck mehr als 1 Atm. ist. Die Ursache ist die, dass die Bildungsgeschwindigkeit des Nitrids aus Metall und Ammoniak bedeutend grösser ist als die Geschwindigkeit ihres Zerfalls in Metall und Stickstoff[1]).

Bei dem nächsten Metall, Eisen, steigen die Stickstoffdrucken auch von den stickstoffärmsten Nitridphasen bei so niedriger Temperatur auf 1 Atm., dass man überhaupt keine merkbaren Eisennitridmengen in verhältnismässig kurzer Zeit durch Stickstoffazotierung herstellen kann. Durch Ammoniakazotierung erhält man Nitride mit ungefähr 33 Atomproz. *N*.

Von *Co* und *Ni* sind Nitride nicht mit Sicherheit nachgewiesen.

Man sieht also, wie die Stickstoffdrucke der Nitride mit der Ordnungszahl der Metalle in der Reihe *Sc* bis *Ni* zunehmen. Parallel mit der dadurch verursachten grösseren Unbeständigkeit der Nitride nimmt auch der Stickstoffgehalt des höchstazotierten Nitrids ab.

Man findet auch im allgemeinen ein mit wachsender Ordnungszahl sinkendes Widerstandsvermögen der Nitride gegen Reduktionsmittel und Säuren.

Vergleicht man die Eigenschaften der Carbide der Reihe *Sc* bis *Ni*, so findet man eine ganz analoge Abnahme der Bindungskraft mit steigender Ordnungszahl des Metalls.

Die kohlenstoffreichsten Carbide von *Sc*, *Ti* und *V* haben die Formel *MeN* und sind durch eine ausserordentliche Beständigkeit gegen chemische Angriffe und Erhitzung ausgezeichnet. Bei *Cr* hat

[1]) Näheres siehe G. Hägg, Z. physikal. Chem. (B) 4, 346. 1929.

die kohlenstoffreichste dargestellte Carbidphase die Formel Cr_3C_2, bei *Mn* wahrscheinlich Mn_7C_3 und bei *Fe* Fe_3C. Von *Co*- und *Ni*-Carbiden sind wohl nur Co_3C bzw. Ni_3C bekannt. Parallel dieser sinkenden Aufnahmefähigkeit für Kohlenstoff geht auch eine Erniedrigung des Widerstandsvermögens der Carbide gegen chemische Einwirkung.

Was die Boride der Reihe *Sc* bis *Ni* betrifft, ist das experimentelle Material nicht genügend, um einen Vergleich wie den obigen auszuführen. Das gleiche gilt für die Nitride, Carbide und Boride der Metalle, welche den anderen Übergangsreihen angehören.

Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen.

Während der letzten Jahre sind ziemlich viele von den Phasen zwischen den Übergangsmetallen einerseits und *B*, *C* und *N* andererseits röntgenographisch untersucht worden. Es ist sehr auffallend, in wie vielen von diesen Phasen die Metallatome in Gittern dichtester Kugelpackungen (oder wenig deformierter dichtester Kugelpackungen) geordnet sind. Es scheint dem Verfasser, als ob auch diese Tatsache mit der Kleinheit der genannten Metalloidatome zusammenhängt. Ein Vergleich zwischen den gefundenen Strukturen scheint darauf zu deuten, dass das Verhältnis von den Radien der Metall- und Metalloidatome die Struktur bestimmt, eine Annahme, die durchaus wahrscheinlich ist. Wenn die Metalloidatome klein sind im Vergleich zu den Metallatomen, so ist es leichter für diese letzteren, sich in dichteste Kugelpackungen zu ordnen.

Für alle röntgenographisch untersuchten Nitride der Übergangselemente ist offenbar die Bedingung für dichteste Kugelpackung erfüllt. Für die Carbide, bei denen die Grösse der Metalloidatome gewachsen ist, bekommt man nur Kugelpackungen, wenn die Grösse der Metallatome einen gewissen Wert übersteigt. Von den Boriden sind leider nur wenige Phasen röntgenographisch untersucht worden.

Verfasser hat versucht, die Kugelpackungsbedingung approximativ zu bestimmen durch einen Vergleich zwischen dem Verhältnis Metallatomradius : Metalloidatomradius bei den verschiedenen Elementkombinationen. Für die Atomradien der Metalle sind dabei die von Goldschmidt für die Koordinationszahl 12 berechneten Werte verwendet[1]).

---

[1]) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VII. Oslo 1926. Z. physikal. Chem. **133**, 397. 1928. (B) **2**, 244. 1929.

Der Radius des Kohlenstoffatoms ist gleich seinem Radius in Diamant gesetzt ($r_C = 0 \cdot 77$ Å) und als Radius des Stickstoffatoms ist der von GOLDSCHMIDT durch Vergleich von Dimensionen von Carbiden und Nitriden berechnete Wert ($r_N = 0 \cdot 71$ Å) verwendet. Der Radius des Boratoms ist nicht mit Sicherheit bekannt. Er liegt aber sicher zwischen dem Radius des Berylliumatoms (= 1·05 Å) und dem Radius des Kohlenstoffatoms (= 0·77 Å). Das Mittel zwischen diesen beiden Werten ist 0·91 Å. Aus HASSELS[1]) Messungen an BN erhält man $r_B = 0 \cdot 78$ Å, wenn man den wahrscheinlichsten Parameterwert = 0·05 benutzt und $r_N = 0 \cdot 71$ Å setzt. Man kann darum mit grosser Wahrscheinlichkeit sagen, dass r_B zwischen 0·8 und 0·9 Å liegt.

Unter Verwendung der obengenannten Werte wurden die Verhältnisse Metallatomradius : Metalloidatomradius berechnet und in Tabelle 2 zusammengestellt. Es kann natürlich diskutiert werden, inwieweit es zulässig ist, solche Radienwerte für die hier in Frage kommenden Zwecke zu benutzen. Man weiss überhaupt sehr wenig über die Ionisierungszustände der Atome dieser Verbindungen und über die Natur der Bindung zwischen den Atomen.

Das vorhandene Tatsachenmaterial scheint aber doch darauf zu deuten, dass die Gitter aus Atomen von normalen Radien aufgebaut sind. Bei mehreren Nitrid- und Carbidphasen sind die kürzesten Abstände zwischen benachbarten Metall- und Metalloidatomen bekannt, und diese Abstände sind in allen Fällen praktisch gleich der Summe von den aus nichtionisierten Verbindungen erhaltenen Atomradien.

Auch wenn die Atome hier nicht ihre normalen Radien besässen, kann man indessen doch einen gewissen Parallelismus zwischen den tatsächlichen Radien und den Radien der neutralen Atome voraussetzen, einen Parallelismus, der eine Zusammenstellung wie in Tabelle 2 rechtfertigen kann.

Ein Vergleich zwischen den Radienverhältnissen in Tabelle 2 mit den röntgenographisch nachgewiesenen Strukturen zeigt, dass alle Elementkombinationen, die Kugelpackungen bilden können, Radienverhältnisse besitzen, die grösser als 1·7 sind. Alle Elementkombinationen, die keine Kugelpackungen aufweisen, geben Radienverhältnisse, die kleiner sind als diese Zahl.

In allen untersuchten Nitriden sind, wie gesagt, die Metallatome in dichtester Kugelpackung geordnet. Von den untersuchten Kombinationen gibt $Fe:N$ das kleinste Radienverhältnis gleich 1·79.

[1]) O. HASSEL, Norsk Geol. Tidsskr. **9**, 266. 1926.

Tabelle 2.

	Sc	*Ti*	*V*	*Cr*	*Mn*	*Fe*	*Co*	*Ni*
$r =$	1·51	1·49	1·35	1·28	1·29	1·27	1·26	1·24
B	1·9—1·7	1·9—1·7	1·7—1·5	1·6—1·4	1·6—1·4	1·6—1·4	1·6—1·4	1·6—1·4
C	1·96	1·94	1·75	1·66	1·68	1·65	1·64	1·61
N	2·13	2·10	1·90	1·81	1·82	1·79	1·78	1·75

	Y	*Zr*	*Nb*	*Mo*	*Ma*	*Ru*	*Rh*	*Pd*
$r =$	1·6	1·62	1·43	1·40	—	1·32	1·34	1·37
B	2·0—1·8	2·0—1·8	1·8—1·6	1·75—1·6	—	1·7—1·5	1·7—1·5	1·7—1·5
C	2·1	2·11	1·86	1·82	—	1·72	1·74	1·78
N	2·3	2·28	2·01	1·97	—	1·86	1·89	1·93

	La—Cp	*Hf*	*Ta*	*W*	*Re*	*Os*	*Ir*	*Pt*
$r =$	1·8—1·6	1·59	1·46	1·41	1·37	1·34	1·35	1·38
B	2·3—1·8	2·0—1·8	1·8—1·6	1·8—1·6	1·7—1·5	1·7—1·5	1·7—1·5	1·7—1·5
C	2·3—2·1	2·07	1·90	1·83	1·78	1·74	1·75	1·79
N	2·5—2·3	2·24	2·06	1·99	1·93	1·89	1·90	1·96

	Ac	*Th*	*Pa*	*U*
$r =$	—	1·82	—	etwa 1·8
B	—	2·3—2·0	—	2·3—2·0
C	—	2·36	—	2·3
N	—	2·56	—	2·5

$r_B = 0·8—0·9$

$r_C = 0·77$

$r_N = 0·71$

Die Carbide von *Sc*, *Ti* und *V* besitzen Strukturen dichtester Kugelpackung. Die entsprechenden Radienverhältnisse sind 1·96, 1·94 und 1·75. Wenn dann durch die Verminderung des Metallatomradius das Verhältnis bei *Cr* auf 1·66 sinkt, werden die Strukturen der Carbide kompliziert. Dasselbe gilt für die Carbide von *Mn* und *Fe*, bei denen die Radienverhältnisse 1·68 bzw. 1·65 sind. Die *Co*- und *Ni*-Carbide sind röntgenographisch nicht untersucht worden. Von den Metallen der anderen Übergangselementserien sind Carbide von *Zr*, *Nb*, *Mo*, *Ta* und *W* untersucht worden. Mit einer Ausnahme sind in allen untersuchten Phasen dieser Carbidsysteme die Metallatome in dichteste Kugelpackungen geordnet. Alle diese Elementkombinationen zeigen auch Radienverhältnisse grösser als 1·7 (den kleinsten Wert =1·82 erhält man für *Mo*:*C*).

Die genannte einzige Ausnahme bildet das Wolframcarbid WC, bei dem die Metallatome ein einfaches hexagonales Gitter bilden. In dem kohlenstoffärmeren Carbid W_2C sind sie aber in hexagonaler dichtester Kugelpackung geordnet. Es ist ziemlich natürlich, dass, auch, wenn das Radienverhältnis eine dichteste Kugelpackung ge-

stattet, eine solche nicht mehr möglich ist, wenn die Metalloidkonzentration über eine gewisse Grenze steigt. Als ähnliche Erscheinungen kann man möglicherweise die schwach deformierten Kugelpackungen deuten, die die höchstazotierten Mangan- und Eisennitride charakterisieren. Jedenfalls ist es notwendig, dass man eine zweite Kugelpackungsbedingung annimmt, wonach die Metalloidkonzentration unterhalb eines bestimmten Wertes bleiben muss. Bei den bisher untersuchten Systemen haben offenbar die Herstellungsbedingungen in den meisten Fällen nicht die Erreichung der entsprechenden Maximalwerte gestattet.

Leider sind zu wenige Boride röntgenographisch untersucht worden, um die Kugelpackungsbedingungen zu prüfen. In den beiden untersuchten Systemen $Fe-B$ und $Ni-B$ (über letzteres System ist im hiesigen Institut gearbeitet worden, aber die Resultate sind noch nicht veröffentlicht) gibt es keine Phasen dichtester Kugelpackungen, was auch mit obengenannter Regel übereinstimmt. Obwohl der Radius des Boratoms nicht genau bekannt ist, kann man nämlich mit Sicherheit sagen, dass die Radienverhältnisse $Fe:B$ und $Ni:B$ den Wert 1·7 nicht erreichen. Es wäre sehr interessant, die Boride von Y, Zr, den Lanthaniden, Hf, Th und U, bei denen in allen Fällen die Radienverhältnisse den Wert 1·7 übersteigen, röntgenographisch zu untersuchen. Nach der obigen Regel würde man in allen diesen Systemen Phasen dichtester Kugelpackungen finden. In einigen anderen Systemen mit etwas kleineren Metallatomen, wo die berechneten Radienverhältnisse in der Nähe von 1·7 liegen, aber infolge des unsicheren Boratomradius variieren, wird man möglicherweise auch dichteste Kugelpackungen finden.

Von den Systemen, die Strukturen dichtester Kugelpackungen enthalten, sind nur die folgenden einigermassen vollständig röntgenographisch untersucht worden: $Cr-N$, $Mn-N$, $Fe-N$, $V-C$, $Mo-C$ und $W-C$.

Im System $Fe-N$ sind die Fe-Atome der ersten intermediären Phase in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter (also einer kubischen dichtesten Kugelpackung) geordnet. Bei niedrigeren Temperaturen entspricht ihre Zusammensetzung der Formel Fe_4N und die Stickstoffatome nehmen bestimmte Plätze in dem Gitter ein. Es ist anzunehmen, dass diese Phase dem γ-Gebiet des Eisens angehört.

Im System $Mn-N$ kommt auch eine ganz analoge Phase vor. Bei niedrigen Temperaturen (unterhalb etwa 400° C) entspricht ihre Zusammensetzung der Formel Mn_4N. Auch hier sind die Stickstoff-

atome in regelmässiger Weise in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter eingelagert. Bei höheren Temperaturen breitet sich das Homogenitätsgebiet gegen die Manganseite aus. In dem Bericht über dieses System liess der Verfasser die Frage offen, ob das Homogenitätsgebiet der Phase eine eventuell vorkommende Hochtemperaturmodifikation des Mangans einschliesst[1]). Nachdem PERSSON und ÖHMAN[2]) jetzt eine solche Modifikation (γ-Mn) von schwach deformierter kubischer Kugelpackung nachgewiesen haben und auch fanden, dass dieses Gitter in ein wirklich kubisches übergeht, wenn es gewisse Elemente (wie Cu oder Ni) löst, ist es wahrscheinlich, dass das Homogenitätsgebiet von Mn_4N sich bei höheren Temperaturen mit γ-Mn vereinigt.

Fe_4N und Mn_4N wären danach beide als Ausläufer von Metallmodifikationen von kubischen (bzw. beinahe kubischen) Kugelpackungen anzusehen. Wenn diese Vermutung richtig ist, werden vielleicht Untersuchungen von Systemen mit Übergangsmetallen, die bei gewöhnlicher Temperatur kubisch-flächenzentriert sind (z. B. mehrere Platinmetalle und Th) auch eine Ausdehnung des Metallphasengebiets bis zu einer Metalloidkonzentration von 20 Atomproz. zeigen.

In den vier anderen Systemen, in denen die Metalle keine Modifikationen kubischer Kugelpackungen besitzen, gibt es auch keine derartigen Phasen. In diesen Systemen kommt als erste intermediäre Phase eine Phase dichtester hexagonaler Kugelpackung vor, die in den Systemen $Fe-N$ und $Mn-N$ erst nach den obengenannten kubischen Phasen auftritt. Diese hexagonale Phase findet man also in allen untersuchten Systemen. Mit Ausnahme der hexagonalen Phase des Systems $W-C$ haben sie alle ausgedehnte Homogenitätsgebiete. Auch scheinen alle sicheren Andeutungen einer regelmässigen Lagerung der Stickstoffatome zu fehlen[3]). Die metalloidreichste Grenze des

---

[1]) G. HÄGG, Z. physikal. Chem. (B) **4**, 346. 1929. [2]) E. PERSSON u. E. ÖHMAN, Nature, 31. August 1929. [3]) Von den von K. BECKER (Z. Physik **51**, 481. 1928) in Photogrammen der $W-C$-Phase hexagonaler dichtester Kugelpackung gefundenen schwachen Extralinien, welche von ihm als Anzeichen geordneter Kohlenstoffatome gedeutet wurden, wurden bei einer Neumessung der ausserordentlich scharfen und kräftig durchexponierten Photogramme von WESTGREN und PHRAGMÉN (Z. anorgan. Chem. **156**, 27. 1926) keine Andeutungen gefunden. Es ist bemerkenswert, dass die Photogramme der oben genannten hexagonalen Phasen, die wohl der $W-C$-Phase analog gebaut sind (dies gilt besonders für die entsprechende $Mo-C$-Phase), auch keine Anzeichen dieser Linien zeigen. Wegen des in den letzteren Fällen erniedrigten Streuvermögens der Metallatome sollten hier die Extralinien viel stärker als im Photogramm der $W-C$-Phase sein.

Homogenitätsgebietes liegt oft in der Nähe einer Metalloidkonzentration von 33 Atomprozent.

Mit vielleicht zwei Ausnahmen besitzen alle röntgenographisch untersuchten Phasen, deren Zusammensetzung der Formel *MeC* oder *MeN* entspricht, Kochsalzstruktur. Die eine Ausnahme bildet *WC*, für die, wie schon erwähnt wurde, die Metallatome nicht in dichtester Kugelpackung geordnet sind. Die andere Ausnahme bildet vielleicht *TaN*. Die Angaben der Struktur von *TaN* differieren aber, so dass man wohl hier noch ein Fragezeichen setzen darf. Kochsalzstruktur besitzen aber *TiC*, *VC*, *ZrC*, *NbC*, *TaC*, *ScN*, *TiN*, *VN*, *CrN*, *ZrN* und *NbN*.

Im vorstehenden sind vielleicht allzuviele Schlüsse aus dem noch ziemlich mageren experimentellen Material gezogen. Der Verfasser hat aber das Material in dieser ausgedehnten Weise ausgeschöpft, hauptsächlich um dadurch zu zeigen, wie viele Probleme in diesem Gebiet ihrer Lösung noch harren, und um einige Richtlinien für weitere Untersuchungen zu ziehen.

Der Verfasser hofft, das experimentelle Material durch weitere röntgenographische Untersuchungen an Nitriden von Übergangselementen erweitern zu können. Von anderer Seite werden im hiesigen Institut Untersuchungen über die Carbide und Boride der Übergangselemente ausgeführt.

Zusammenfassung.

1. Die Phasen zwischen Wasserstoff, Bor, Kohlenstoff und Stickstoff mit Übergangsmetallen haben typisch metallischen Charakter, was nicht der Fall ist in Phasen aus diesen Metalloiden mit anderen Metallen.

2. Binäre Phasen von Metallen mit anderen Metalloiden als Wasserstoff, Bor, Kohlenstoff und Stickstoff zeigen nicht diese ausgeprägten Regelmässigkeiten. Sie stehen wahrscheinlich in Zusammenhang mit der kleinen Atomgrösse von *H*, *B*, *C* und *N*.

3. Innerhalb der Übergangselementreihe *Sc* bis *Ni* scheint die Aufnahmefähigkeit für *B*, *C* und *N* und die Stärke, mit welcher diese Metalloide gebunden werden, mit wachsender Ordnungszahl und also abnehmendem Elektronendefekt zu fallen.

4. In einer grossen Anzahl von Phasen von *B*, *C* und *N* mit Übergangselementen sind die Metallatome in Gittern dichtester Kugelpackung geordnet. Diese Kugelpackungen scheinen zu entstehen,

wenn das Verhältnis Metallatomradius : Metalloidatomradius einen Wert von ungefähr 1·7 übersteigt und die Metalloidkonzentration nicht über eine gewisse Grenze geht. Werden diese Bedingungen nicht erfüllt, so entstehen kompliziertere Gitter.

5. Bei den Gittern dichtester Kugelpackung gibt es mehrere Phasenanalogien, die diskutiert worden sind. Sehr allgemein ist eine Phase, bei der die Metallatome in einem Gitter hexagonaler dichtester Kugelpackung geordnet sind und die Metalloidatome wahrscheinlich in den Zwischenräumen dieses Gitters statistisch verteilt sind. Die metalloidreichste Grenze des Homogenitätsgebietes dieser Phase liegt oft in der Nähe einer Metalloidkonzentration von 33 Atomprozent. Eine grosse Anzahl von Phasen mit einer Zusammensetzung entsprechend der Formel AB besitzen Natriumchloridstruktur. Bei den Systemen $Fe—N$ und $Mn—N$ findet man Phasen, die bei Zimmertemperatur enge Homogenitätsgebiete der Zusammensetzung Me_4N besitzen. Die Metallatome bilden ein Gitter kubischer dichtester Kugelpackung, in welchem die Stickstoffatome bestimmte Lagen einnehmen. Die Homogenitätsgebiete dieser beiden Phasen vereinigen sich wahrscheinlich bei höheren Temperaturen mit den Homogenitätsgebieten von γ-*Fe* (kubisch-flächenzentriert) bzw. γ-*Mn* (tetragonal, aber nahezu kubisch-flächenzentriert).

Stockholm, Institut f. allgem. u. anorgan. Chemie d. Universität.
Oktober 1929.

Zum Nachweis der Energieanreicherung[1]) in Elementarprozessen.

Von

H. Beutler und E. Rabinowitsch.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 4. 11. 29.)

Der Prozess der Energieanreicherung[1]) bei angeregten Teilchen (A^*) in dem Elementarprozess $A^* + A^* = A^{**} + A$ wird am angeregten Quecksilber nach einer abgeänderten Methode unter Variation der Gasbeimengungen beobachtet. Da der früher allein benutzte Stickstoff durch seine Dissoziationswärme (die inzwischen neu bestimmt wurde) die Möglichkeit indirekter Reaktionsweise offen liess, wurden jetzt ausserdem H_2O und NH_3 beim Nachweis in Anwendung gebracht.

Die wichtigste Einwirkung energiereicher Teilchen bei Stössen ist die Abgabe der Anregungsenergie über einen vergrösserten Querschnitt an andere Teilchen, ein Prozess, der als besonderer Fall quantenmechanischer Resonanz von Kallmann und London[2]) behandelt worden ist. In seltenen Fällen geschieht diese Einwirkung angeregter Teilchen auf andere ebenfalls angeregte, da die Konzentration dieser unter Laboratoriumsbedingungen stets gering bleibt. In der „Anregung von Gasspektren durch chemische Reaktionen" haben Haber und Zisch[3]) diesen Vorgang zur Erklärung der Emission einiger Bandenspektren angenommen. Günstig liegen die Bedingungen für diesen Prozess bei einer hohen Lebensdauer der energiereichen Teilchen, also besonders bei metastabilen Zuständen. Stossen z. B. zwei metastabile $Hg(2\,^3P_0)$-Atome aufeinander, so kann der Fall eintreten, dass eines dieser Hg-Atome die gesamte Energie aufnimmt und das andere in den Grundzustand zurückkehrt, während die kleine Energiedifferenz in kinetische Energie umgesetzt wird. Auf diese Weise haben Beutler und Josephy[1]) Beobachtungen an der Chemiluminescenz und sensibilisierten Fluorescenz erklärt.

Die Anregungsenergie des Quecksilbers im metastabilen Zustand beträgt 4·64 Volt. Der Nachweis von Hg-Atomen mit der doppelten

[1]) Dieser Vorgang wurde früher (Z. physikal. Chem. (A), Haber-Band **139**, 482. 1928) als Energiesteigerung bezeichnet. [2]) H. Kallmann und F. London, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 207. 1929. [3]) F. Haber und W. Zisch, Z. Physik **9**, 302. 1922.

Energie ist spektroskopisch durch die von solchen Termen ausgehenden Linien möglich. Am intensivsten ist dabei der Term zu erwarten, dessen Anregung energetisch am nächsten[2] der doppelten Energie des metastabilen 2 $^3P_0$-Hg-Atoms gelegen ist. Dies ist 3 $^1S_0$ mit 9·17 Volt, von dem aus die Ausstrahlung der Linie 4916 Å zu 2 $^1P_1$ und 2857 Å in Interkombination zu 2 $^3P_1$ führt. Es müsste also gelingen, diese beiden Linien in der Fluorescenz nachzuweisen, wenn man ihr Auftreten als Streulicht der Einstrahlung ausschliessen könnte. Jene blaugrüne Linie ist sehr schwierig aus der Einstrahlung auszufiltern und für 2857 Å, die in der Lampe nur sehr schwach ist, ist das in der zitierten Arbeit verwendete Chlorfilter schon etwas durchlässig, so dass aus experimentellen Gründen damals der Nachweis der doppelten Anregung an den nächsten unter diesem „Resonanzniveau" gelegenen Termen 3 $^3S_1$ und 3 $^3D_{1,2,3}$ geführt wurde. Die Diskussion der Entstehungsmöglichkeiten ergab genügendes Gewicht für die Annahme des Mechanismus:

$$Hg(2\ ^3P_0) + Hg(2\ ^3P_0) \rightarrow Hg(3\ ^1S_0) + Hg(1\ ^1S_0).$$

Besonders war dabei die Beachtung der Intensitäten massgebend, denn die Linie 3650 Å (3 $^3D_3 \rightarrow 2\ ^3P_2$) z. B. ist bei einer Besetzung der oberen Zustände 3 ^3D_n und 3 $^1S_0$ im Gleichgewicht etwa 70mal intensiver zu erwarten als 2857 Å. Trotzdem bildete das Fehlen des Nachweises des am günstigsten gelegenen Terms einen gewissen Schönheitsfehler.

Jene Versuche der Fluorescenz wurden mit Stickstoff zwecks Erzeugung der metastabilen Atome aus 2 $^3P_1$-Hg ausgeführt. Die Dissoziationswärme des N_2 ist inzwischen auf $< 9{\cdot}1$ Volt[3] erniedrigt worden, liegt also über der Energie der damals beobachteten Terme, aber unter der des Terms 3 $^1S_0$, der in Resonanz am häufigsten entstehen soll. Es wäre also denkbar gewesen, jetzt einen Prozess anzunehmen, bei dem der Stickstoff eine wesentliche Zwischenrolle spielt: Zwei metastabile Hg-Atome stossen auf ein N_2-Molekül und dissoziieren

---

[1]) H. BEUTLER und B. JOSEPHY, Philos. Mag. **5**, 222. 1928. Z. physikal. Chem., HABER-Band **139**, 482. 1928. [2]) H. BEUTLER und B. JOSEPHY, Z. Physik **53**, 747. 1928. [3]) Die Bestimmungen sind: E. GAVIOLA (Nature **122**, 313. 1928): $< 9{\cdot}8$ Volt. E. T. BIRGE und R. S. MULLIKAN (Nature **122**, 842. 1928) etwa 9·5 Volt. J. KAPLAN (Physical Review **33**, 267. 1929): $< 9{\cdot}1$ Volt. Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen erschienen noch weitere Bestimmungen: L. A. TURNER und W. A. SAMSON (Phys. Rev. **34**, 747. 1929): etwa 8·4 Volt; R. T. BIRGE (Phys. Rev. **34**, 1062. 1929) „dicht bei" 9 Volt.

dies; die beiden N-Atome leben längere Zeit und vereinigen sich beim Stoss auf ein Hg-Atom, indem dieses die Dissoziationswärme als Elektronensprungenergie aufnimmt.

Allerdings müsste auf diesem Umwege die Ausbeute an hochangeregten Hg-Atomen viel geringer werden, denn einmal muss beim Stoss zweier metastabiler Atome aufeinander ein Stickstoffmolekül benachbart sein (10^{-5} der Stösse Hg^* auf Hg^* bei 4 mm N_2), und weiterhin wird ein erheblicher Teil der N-Atome an der Wand rekombinieren, die mit vielen Quecksilbertröpfchen beschlagen ist. Ausserdem ist die Beobachtung der Dissoziationswärme als Elektronensprungenergie unbeteiligter Atome bisher noch nicht gelungen, obgleich beim atomaren Wasserstoff Versuche in dieser Richtung gemacht sind[1]). Für die Anregung der früher beobachteten Terme 3 $^3S_1$ (9·1 Volt) und 3 ^3D_n (8·82 Volt) reicht die Dissoziationswärme aus, dagegen sind für 3 $^1S_0$ mit 9·17 Volt noch etwa 0·1 Volt aus der thermischen Energie zu decken, was nur bei etwa 1% der Stösse möglich wäre.

Die Sicherung der früheren Ergebnisse sollte also nach zwei Richtungen hin experimentell erfolgen: Einmal war für das „Resonanzniveau" 3 $^1S_0$ die Anregung nachzuweisen, auf deren Auftreten schon aus den Experimenten R. W. Woods[2]) mit N_2 geschlossen werden konnte, und weiterhin war es notwendig, die Bildung der metastabilen Atome noch durch ein anderes Gas zu verursachen, das nicht wie der Stickstoff dicht über 9 Volt eine kritische Spannung besitzt. Die Wirksamkeit für die Umlagerung des Quecksilbers ($2\ ^3P_1 \rightarrow 2\ ^3P_0$) wurde inzwischen von Wood und Gaviola[3]) und von Klumb und Pringsheim[4]) am Wasser nachgewiesen. Da CO, ein weiteres stark umlagerndes Gas[5]), daneben eine beträchtliche auslöschende Wirkung aufweist[6]), erscheint H_2O als besser geeignet zu unseren Versuchen. Fernerhin erweist sich Ammoniak als brauchbar durch die Beobachtung, dass es die sichtbare Fluorescenz des Hg im Resonanzgefäss hervorruft.

Die experimentelle Anordnung musste möglichst lichtstark gewählt werden; es wurden deshalb Lampe und Resonanzgefäss neben-

[1]) K. F. Bonhoeffer, Z. physikal. Chem. **116**, 391. 1925. J. Kaplan, Physical Review **31**, 997. 1928. [2]) R. W. Wood, Philos. Mag. **4**, 466. 1927. H. Beutler und B. Josephy, Philos. Mag. **5**, 222. 1928. [3]) R. W. Wood und E. Gaviola, Philos. Mag. **6**, 271. 1928. E. Gaviola, Philos. Mag. **6**, 1167. 1928. [4]) H. Klumb und P. Pringsheim, Z. Physik **52**, 610. 1929. [5]) H. Beutler, Physikal. Ztschr. **29**, 893. 1928. [6]) H. A. Stuart, Z. Physik **32**, 262. 1925.

einander so aufgestellt, wie es zur Untersuchung des RAMAN-Effekts üblich geworden ist. Auf die Anwendung von Lichtfiltern musste verzichtet werden, da keine solchen bekannt sind, die 2537 Å hindurchlassen und 2857 Å oder 4916 Å absorbieren.

Eine Erzeugung der Linie 2857 Å im Fluorescenzlicht ist deshalb leicht erkennbar, weil dicht benachbart die Linie 2847·62 Å aus dem Hg^+-Spektrum ($2\,S_{1/2} \rightarrow 2\,P_{3/2}$) auf den Aufnahmen erscheint. Diese ist in der Lichtquelle schwach vorhanden und gelangt als gestreutes Licht in den Spektrographen; sie dient uns zum Intensitätsvergleich. Noch schwächer, auf den Aufnahmen eben erkennbar, tritt die Interkombinationslinie 2857 Å ($3\,^1S_0 \rightarrow 2\,^3P_1$), die unseren Term charakterisiert, als Streulicht der Lampe auf.

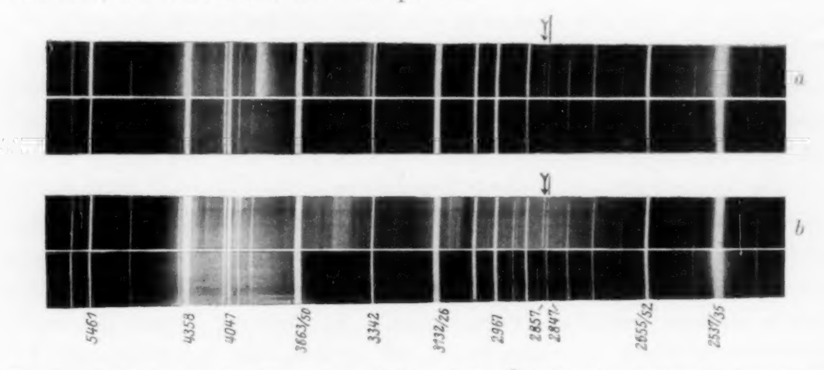


Fig. 1. Aufnahmen des Fluorescenzlichtes (obere Hälften) mit Vergleichsspektren der gasfreien Hg-Resonanzzelle (untere Hälften). a mit Stickstoffzusatz, b mit Wasserzusatz.

Wird dem Resonanzgefäss Stickstoff zugesetzt, so erfährt die Linie 2857 Å eine solche Verstärkung, dass sie die Vergleichsfunkenlinie an Intensität erreicht (Fig. 1a). Die gleiche Wirkung erkennt man an der Fig. 1b für die Beifügung von H_2O. Das Wasser wurde dabei unter einem Druck von etwa 1 mm kräftig durch das Resonanzgefäss hindurchgepumpt, um die Ansammlung von Wasserstoff zu vermeiden, der über HgH aus H_2O[1]) entsteht. Stickstoff war bei den Versuchen in etwa 4 bis 7 mm zur Anwendung gebracht.

Den Aufnahmen mit N_2 und H_2O ist zum Vergleich je eine Aufnahme des Streulichts beigefügt, die mit der gleichen Anordnung gewonnen wurde, wenn lediglich Quecksilberdampf im Resonanzrohr an-

[1]) H. BEUTLER und E. RABINOWITSCH, Z. Elektrochem. **35**, 623. 1929.

wesend war. Die Vergleichsfunkenlinie 2847 Å ist mit einem Strich bezeichnet, die durch Energiehäufung beim Stoss verursachte Linie mit einem Doppelpfeil.

Auf der Fig. 1*b* sind in dem Spektralbereich von 3000 bis 2700 Å Banden sichtbar, die dem *HgH* und *OH* angehören und als sensibilisierte Fluorescenz erscheinen. Ausserdem wird ein kontinuierlicher Untergrund wahrgenommen, der von Gaviola und Wood[1]) einer Verbindung $(Hg-H_2O)'$ zugeschrieben wird.

Die Aufnahmen mit Ammoniak zeigen bei etwa 0·1 mm NH_3-Druck eine deutliche Verstärkung der Linie 2857 Å. Diese bleibt geringer als bei N_2 oder H_2O, da angeregtes Quecksilber von NH_3 stark ausgelöscht wird, indem es den Anlass zur Emission eines kräftigen Kontinuums[2]) bei 3000 bis 4000 Å gibt. Wir sehen deshalb von einer Reproduktion der Aufnahmen mit NH_3 ab.

Es ist leider aussichtslos, an unserer Anordnung quantitative Messungen der Ausbeute des Prozesses $Hg^* + Hg^* = Hg^{**} + Hg$ durchzuführen, da eine unabhängige Bestimmung der Konzentration an metastabilen Atomen nicht möglich ist. Die starke Einstrahlung der Linien 4047 und 2967 Å zerstört jene in grossem Betrage, wie aus der intensiven sichtbaren Fluorescenz und aus den Aufnahmen zu erkennen ist. Weiterhin wirkt der aus H_2O gebildete Wasserstoff stark vernichtend, ebenso der Sauerstoff[3]). Die starken Emissionsbanden von *HgH*, *OH* und (beim Stickstoff) *NH* entziehen auch den metastabilen Atomen die Anregungsenergie. Ferner ist beim N_2 eine Wirkung auf den oberen energiereichen $3\,{}^1S_0$-*Hg*-Zustand möglich, da seine Dissoziationsspannung dicht darunter liegt. Es erscheint infolge dieser Komplikationen als aussichtslos, eine Abschätzung der Konzentration aus der Lebensdauer unter anderen Bedingungen[4]) und der absorbierten 2537-Energie durchführen zu können. Die beobachtete Intensität der Linie 2857 Å ergibt, dass etwa 0·5 % der anwesenden *Hg*-Atome im metastabilen Zustand sind, wenn jeder gaskinetische Stoss $Hg^* + Hg^* = Hg^{**} + Hg$ als erfolgreich angenommen wird. Ein stark vergrösserter Querschnitt dürfte kaum für diesen Prozess in Betracht kommen, da $(2 \cdot 4{\cdot}64) - 9{\cdot}17 = 0{\cdot}11$ Volt in kinetische Energie umzusetzen sind. Die gleiche Grössenordnung der $2\,{}^3P_0$-Konzentration hatte sich

[1]) E. Gaviola und R. W. Wood, Philos. Mag. **6**, 1191. 1928. [2]) E. Gaviola und R. W. Wood, Philos. Mag. **6**, 1191. 1928. [3]) E. Gaviola, Physical Review **33**, 309. 1929. [4]) T. Asada, R. Ladenburg und W. Tietze, Physikal. Ztschr. **29**, 549. 1928.

früher ergeben; trotz der jetzt viel intensiveren Einstrahlung wurde nichts gewonnen, weil die vernichtenden Faktoren vervielfacht wurden.

Die Anregung des Terms $3\,^1S_0$ auf anderen Wegen ist wenig wahrscheinlich. Im Singulettsystem bleibt eine stufenweise Anregung durch Absorption bereits angeregter Atome wegen der geringen Lebensdauer (10^{-8} sec) des $2\,^1P_1$-Zustands minimal. Vom Triplettsystem aus führt zu $3\,^1S_0$ nur eine Interkombination mit geringer Übergangswahrscheinlichkeit von $^3P_1$-Termen aus. Der Term $2\,^3P_1$, der durch 2537-Einstrahlung zunächst erreicht wird, ist aber in seiner „Lebensdauer" durch die Stösse mit N_2 bzw. H_2O auf einen kleinen Bruchteil von 10^{-7} sec herabgesetzt und kann deshalb kaum für eine weitere Absorption den Ausgang bilden, da diese auch für seine stärkste Linie 4358 Å (etwa 30mal stärker als 2857 Å) bei fremdgasfreien Arbeiten noch nicht nachweisbar war.

Eine spezifische Wirkung des zugesetzten Gases auf die Terme bei 9·2 Volt kann schlecht diskutiert werden, da ein Termschema des H_2O nicht bekannt ist. Nachdem aber Stickstoff, Wasser und Ammoniak die gleiche Wirkung haben, und auch die Anregung der $2\,^3P_0$-Hg-Atome mittels Chemiluminescenz die hohen Terme des Hg ergibt, ist wohl der Energiehäufungsprozess beim Quecksilber selbst zu suchen — ohne Beteiligung anderer spezifischer Vorgänge.

Eine Anregung durch Translationsenergie kommt nicht für diese hohen Energiebeträge in Betracht. Denn wenn ein Stickstoffmolekül z. B. im Stoss auf metastabiles Hg dessen Energie in Translationsenergie umsetzt (sehr seltener Prozess), so verteilt sich diese schon in diesem ersten Akt nach dem Impulssatz auf beide Stosspartner. Erst nach 10^5 bis 10^6 Stössen im Mittel trifft das entstandene schnelle Hg-Atom bei unseren Drucken auf ein anderes metastabiles Hg-Atom und bis dahin hat seine kinetische Energie längst den Wert des thermischen Gleichgewichts angenommen. In MAXWELLscher Verteilung haben bei der Versuchstemperatur (20° C) nur 10^{-86} der Teilchen die erforderliche Wärmeenergie. In derselben Grössenordnung liegt die Wahrscheinlichkeit, dass Schwingungsenergie der Moleküle den erforderlichen Betrag erreicht.

Zusammenfassung.

In einer früheren Arbeit waren Beobachtungen an der Fluorescenz und Chemiluminescenz aufgezeigt worden, die dahin gedeutet wurden, dass sich die Energie zweier angeregter Teilchen beim Stoss aufein-

ander in einem Teilchen anhäuft. Die komplizierteren Verhältnisse der Chemiluminescenz wurden geklärt durch ein Experiment mit 2537 Å-Einstrahlung in ein N_2-haltiges Hg-Resonanzgefäss.

Infolge der inzwischen erfolgten Herabsetzung der Dissoziationswärme des Stickstoffs von 11·4 auf 9·1 Volt liess dieser Versuch neben der Deutung

$$\underline{A^* + A^* = A^{**} + A}$$

($2 \cdot Hg$ [4·64 Volt] $= Hg$ [9·1 Volt] $+ Hg +$ 0·18 Volt) auch zu:

$$\underline{1.\ A^* + A^* + B = B^{**} + 2\,A}$$

$$(2 \cdot Hg\ [4{\cdot}64\ \text{Volt}] + N_2 = N + N + 2\,Hg + 0{\cdot}18\ \text{Volt})$$

$$\underline{2.\ B^{**} + A = A^{**} + B}$$

$$N + N + Hg = Hg\,(9{\cdot}1\ \text{Volt}) + N_2.$$

Deshalb wurden jetzt Teilchen A^{**} beobachtet, die energetisch sehr nahe bei $2 \cdot A^*$ und über der Dissoziationswärme des N_2 (B^{**}) gelegen sind: Statt am $3\,^3D_n$ (8·82) und $3\,^3S_1$ (9·1 Volt)-Term wurde jetzt das in bester Resonanz stehende Niveau $3\,^1S_0$ (9·18 Volt) untersucht. In einer lichtstarken Anordnung lässt sich der Nachweis seiner Entstehung durch Intensitätsvergleich mit einer Funkenlinie (Streulicht) erbringen.

Weiterhin wurde die Mitwirkung der Stickstoffdissoziation dadurch ausgeschlossen, dass der gleiche Effekt mittels H_2O und NH_3 hervorgebracht wurde. Es ist somit ein neuer Beweis für den Elementarprozess

$$A^* + A^* = A^{**} + A$$

am angeregten Quecksilber aufgezeigt werden.

Herrn Geheimrat Haber sei für die Ermöglichung dieser Arbeit, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und deren Elektrophysikausschuss für die bei deren Durchführung gewährte Unterstützung bestens gedankt. Dem Goerz-Werk der Zeiss-Ikon A.-G. danken wir auch an dieser Stelle für die Überlassung ihres hochempfindlichen Nox-Films, der Osram-Gesellschaft für die Lieferung reinen Stickstoffs.

Vorläufige Mitteilung.

Die Ultraviolettabsorption des Hydroxylions.

Von

H. Ley und B. Arends.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 11. 29.)

Wässerige Lösungen von Alkali- und Erdalkalihydroxyden liefern ein Spektrum mit einem Absorptionsmaximum bei 186 mμ, das für das Hydroxylion charakteristisch ist; durch die Bildung dieses Ions erleidet die Absorption des Wassers eine enorme Verstärkung.

1. Beobachtungen[1]) über den Einfluss der Salzbildung auf die Absorption der Carboxylgruppe in der Essigsäure

$$CH_3 . CO . OH \rightarrow CH_3 . CO . O'$$

liessen eine Untersuchung über die Absorptionsänderung bei der Ionenbildung der einfachsten Hydroxylverbindung, des Wassers:

$$H_2O \rightarrow OH' \qquad (1)$$

wünschenswert erscheinen.

Es zeigte sich, dass Hydroxylionen im Gebiet 215 bis 180 mμ sehr viel stärker absorbieren als Wasser. Die Versuche wurden an wässerigen Lösungen stark dissoziierter Metallhydroxyde, Natrium-, Calcium- und Bariumhydroxyd im Konzentrationsbereich etwa 0·003 bis 0·06 Äquiv. durchgeführt. In den folgenden Tabellen 1 und 2 sind

Tabelle 1.

1. $NaOH$ in Wasser aus $Na + H_2O$ dargestellt			2. $NaOH$ in Wasser aus $Ba(OH)_2 + Na_2SO_4$ dargestellt		
log ε	λ	c	log ε	λ	c
3·262	1970	0·0658	3·261	1977	0·066
3·374	1960		3·373	1965	
3·439	1948		3·437	1958	
3·483	1932		3·481	1942	
3·516	1924		3·515	1920	
3·563	1916		3·562	1890 1815	

[1]) H. Ley und B. Arends, Z. physikal. Chem. (B) 4, 234. 1929.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

3. $NaOH$ in Wasser
aus $Na + H_2O$ dargestellt

$\log \varepsilon$	λ	c
2·980	2000	0·063
3·156	1980	
3·281	1965	
3·393	1952	
3·457	1935 1795	
3·502	1916 1805	
3·535	1905 1810	

Tabelle 2.

1. $Ba(OH)_2$ in H_2O

$\log \varepsilon$	λ	c
2·633	2064	0·0210
2·758	2040	
2·898	2030	0·0076
3·010	2010	
3·152	1992	0·0076
3·408	1967	
3·550	1925	0·0034
3·631	1875	
3·678	durchlässig	

2. $Ba(OH)_2$ in H_2O

$\log \varepsilon$	λ	c
3·057	1990	0·0528
3·233	1977	
3·310	1968	
3·469	1945	
3·534	1930	
3·578	1922	
3·612	1915 1815	
3·659	1885 1835	

3. $Ca(OH)_2$ in H_2O

$\log \varepsilon$	λ	c
3·180	1972	0·0398
3·356	1955	
3·480	1918	
3·592	1900 1820	
3·657	1872 1835	

einige zusammengehörige Werte der Wellenlängen λ und Äquivalentextinktionen ε (definiert durch die Beziehung $I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d}$, c Äquivalente des Hydroxyds, d Schichtdicke in Zentimeter) verzeichnet.

Die einzelnen Messungen sowohl bei Natrium- als auch Calcium- und Bariumhydroxyd ergaben (siehe Fig. 1 und 2) eine etwas grössere Streuung, als sie nach früheren Erfahrungen zu erwarten ist. Alle Messungen führen übereinstimmend zu einem Absorptionsmaximum bei 186 mμ; ob noch weitere Banden im kurzwelligen Ultraviolett zu erwarten sind, konnte bei der gegenwärtigen Ausbildung unserer Apparatur noch nicht entschieden werden. Die maximale Extinktion wurde bei Barium- und Calciumhydroxyd merklich grösser gefunden als bei Natriumhydroxyd ($\Delta \log \varepsilon \sim 0{\cdot}09$). Bei der Schwierigkeit der

Messungen alkalischer Lösungen in diesem Gebiet möchten wir dieser Differenz vorläufig keinen besonderen Wert beilegen; sie erklärt sich jedenfalls nicht durch die Eigenabsorption des Bariumions. Von der wohl richtigen Annahme ausgehend, dass dem ClO_4-Ion eine besonders geringe Absorption zukommt, wurde die Extinktionskurve des Bariumperchlorats gemessen (siehe Fig. 3); aus der Grösse der ε-Werte in der Nähe von 186 mμ folgt ohne weiteres, dass die obige Differenz zwischen den Molextinktionen des Barium- und Natriumhydroxyds nicht mit der Eigenabsorption des Bariumions zusammenhängen kann. Übrigens zeigt eine geringe

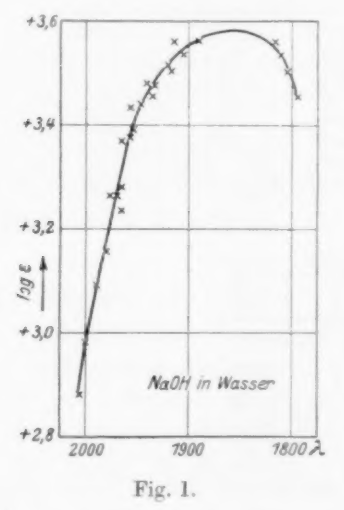


Fig. 1.

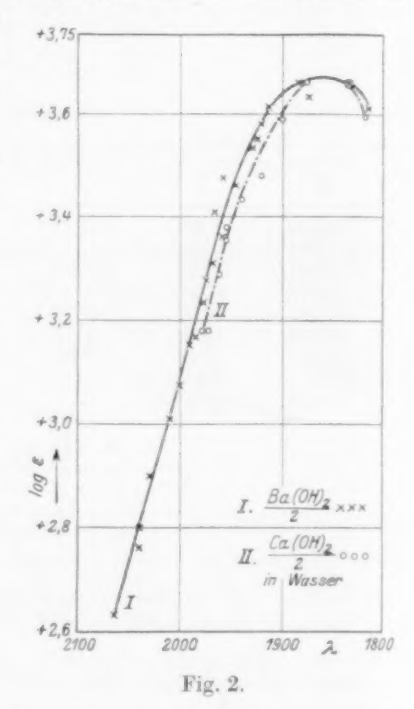


Fig. 2.

Extrapolation der Kurve des Bariumperchlorats, dass dessen Molarextinktion bei etwa 200 mμ nicht wesentlich verschieden ist von der des Natriumperchlorats, die kürzlich von FROMHERZ[1]) gemessen wurde.

Danach kommt das gefundene Absorptionsmaximum bei 186 mμ ($\log \varepsilon_{max} \sim 3{\cdot}6$) dem Hydroxylion zu, das noch mit Wassermolekülen beladen anzunehmen ist.

Welchem Elementarprozess die Bande bei 186 mμ ihre Entstehung verdankt, lässt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Wahrscheinlich handelt es sich um ein ähnliches Absorptionsspektrum, wie es von

[1]) H. FROMHERZ und W. MENSCHICK, Z. physikal. Chem. (B) **3**, 18. 1929.

SCHEIBE[1]) für die Halogenionen gefunden wurde, das nach den Untersuchungen von FRANCK und SCHEIBE[2]) als Elektronenaffinitätsspektrum gedeutet werden muss. Diese Analogie wird auch durch folgendes nahegelegt: Nach dem sogenannten Hydridverschiebungssatz von GRIMM[3]) verändern die bis zu vier Stellen vor einem Edelgas stehenden Atome durch Aufnahme von $a = 1, 2, 3, 4$ Atomen Wasserstoff ihre Eigenschaften derartig, dass die entstehenden Hydridkomplexe den Atomen der Elemente ähnlich werden, die im System um a-Gruppen rechts von ihnen stehen. Danach ergibt sich für das Hydroxyl eine Ähnlichkeit mit den Halogenen, und nach Rechnungen von HUND[4]) auf Grund bestimmter Molekülmodelle insbesondere eine Ähnlichkeit zwischen den Hydroxyden und Chloriden, die sich z. B. in den Molekülenergien der Alkalihydroxyde und Chloride äussert[5]). Es ist nun wichtig, dass auch die Absorptionsmaxima der Spektren des Cl'- und OH'-Ions in bezug auf ihre Lage nicht wesentlich voneinander differieren: nach SCHEIBE[6]) absorbiert das Cl'-Ion bei etwa 181 mμ; für einen genaueren Vergleich muss jedenfalls die Hydratation des Hydroxylions berücksichtigt werden.

Die Beziehungen zu dem sogenannten Wasserdampfspektrum[7]), dessen Träger das undissoziierte Hydroxyl ist, sollen bei anderer Gelegenheit erörtert werden.

2. Über die Absorption des flüssigen Wassers in diesem Gebiet haben wir lediglich einige orientierende Messungen angestellt, die in Tabelle 3 angegeben sind.

Tabelle 3.

$\log \varepsilon$	λ	$\log \varepsilon$	λ
— 2·24	1895	— 1·57	1853
— 2·07	1885	— 1·39	1847
— 1·94	1875	— 1·27	1835
— 1·74	1868	— 1·09	1830
— 1·62	1860	— 0·97	1824

[1]) G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928. [2]) J. FRANCK und G. SCHEIBE, Z. physikal. Chem. (A) **139**, HABER-Band, S. 22. 1928. [3]) H. G. GRIMM, Z. Elektrochem. **31**, 474. 1925. Handb. d. Physik **24**, 28. [4]) F. HUND, Z. Physik **32**, 1. 1925. [5]) Siehe auch besonders H. SENFTLEBEN, Z. Physik **37**, 539. 1926. [6]) G. SCHEIBE, Z. physikal. Chem. (B) **5**, 355. 1929. [7]) Siehe besonders K. F. BONHOEFFER und F. HABER, Z. physikal. Chem. **137**, 263. 1928, woselbst weitere Literatur.

Sie umfassen nur einen geringen Wellenlängenbereich (siehe Fig. 3); bei dem steilen Verlauf der Absorptionskurve sind die Absolutwerte von ε recht unsicher; sie sind kleiner als die von KREUSSLER[1]) nach einer lichtelektrischen Methode erhaltenen. Die Messungen zeigen unverkennbar die enorme Differenz zwischen der Absorption des undissoziierten Wassers und des Hydroxylions. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass es sich bei den mitgeteilten Messungen nicht eigentlich um den Vorgang (1) handelt, sondern dass im wesentlichen der optische Effekt des Übergangs eines assoziierten Moleküls $(H_2O)n$ in Hydroxylionen gemessen wurde und die Absorption des einfachen und assoziierten Wassermoleküls sich sicher voneinander unterscheiden werden. Möglicherweise liegen hier ähnliche Verhältnisse vor wie bei der Essigsäure, wo sich die Absorption der flüssigen assoziierten Säure hinsichtlich der Lage des Maximums nicht wesentlich von der monomolar in Wasser gelösten Säure unterscheidet, und bei jener in erster Linie eine Verbreiterung der Bande festzustellen ist. Man wird somit in erster Annäherung den gemessenen Effekt der Dissoziation des Wassers zuschreiben dürfen.

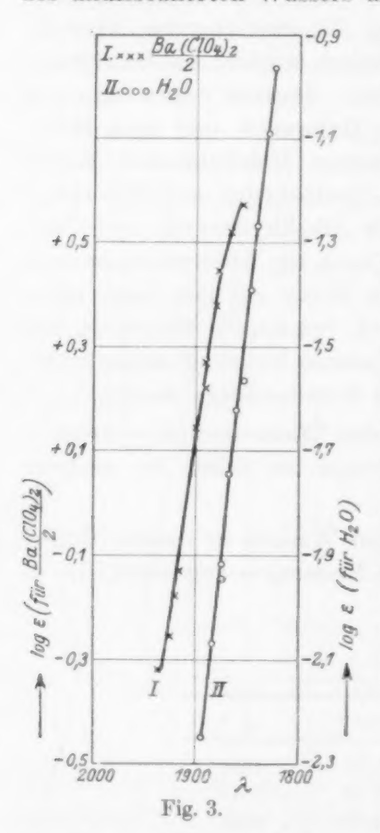


Fig. 3.

3. Die mit der Bildung des Hydroxylions verknüpfte erhebliche Rotverschiebung dürfte mit der Zunahme der Deformation der Elektronenhüllen des Sauerstoffs beim Übergang $H_2O \rightarrow OH'$ zusammenhängen, nach FAJANS[2]) wächst bekanntlich die Molarrefraktion in dem gleichen Sinne. Es hätte ein grosses Interesse, in diesem Zusammenhang die Absorption[3]) des zweiwertigen Sauerstoffions O'' festzustellen, bei

[1]) H. KREUSSLER, Ann. Physik **6**, 418. 1901. [2]) Siehe besonders K. FAJANS und G. JOOS, Z. Physik **23**, 1. 1924. [3]) Möglicherweise lässt sich die annähernde Lage der Absorption des O'' aus den Spektren der Oxyde der Alkalimetalle erschliessen. Aus der Tatsache, dass K_2O bei gewöhnlicher Temperatur gelblichweiss,

dem in der Reihe $H_2O \rightarrow OH' \rightarrow O''$ die Deformation ein Maximum erreicht hat.

4. Die mit der Ablösung eines Wasserstoffions aus dem Molekül des Wassers parallel gehende Vergrösserung der Absorption scheint auch gewisse andere optische Effekte verständlich zu machen. Es möge hier vorläufig nur die Salzbildung der Carbonsäuren erwähnt werden. Wie kürzlich festgestellt wurde, unterscheiden sich die Absorptionskurven der Essigsäure und ihres Alkalisalzes insofern erheblich voneinander, als zugleich mit der Bildung des Ions $CH_3 . CO . O'$ das für die Carboxyl- bzw. Carbonylgruppe charakteristische Band bei 204 mμ verschwindet und gleichzeitig im kurzwelligen Gebiet unterhalb 200 mμ eine bedeutende Verschiebung nach Rot stattfindet, ein früher völlig übersehener Effekt[3]); es ist sehr wahrscheinlich, dass dieser mit dem Übergang eines Elektrons zu dem der Carbonylgruppe benachbarten Hydroxyl-Sauerstoffatoms im ursächlichen Zusammenhang steht[4]).

Ähnliche Absorptionsverhältnisse scheinen für die Homologen des Sauerstoffs zuzutreffen[5]); sie können hier nur andeutungsweise gegeben werden; ihre eingehende Bearbeitung ist in Angriff genommen. Schwefelwasserstoff hat ein Absorptionsband bei $\lambda = 190$ mμ (log ε $\sim$ 3·2). Die Bildung des SH'- (sowie des S''-) Ions geht mit starker Rotverschiebung vor sich; analoges gilt für die alkylsubstituierten Verbindungen, z. B. $C_2H_5 . S . H$ und $C_2H_5 . S'$ [4]).

---

bei 250° citronengelb ist, könnte man für das zweiwertige Sauerstoffion im Gegensatz zum Hydroxylion auf eine bedeutende Absorption schliessen. Doch scheint aus der Farbvertiefung in der Reihe: Na_2O weiss, K_2O gelblich, Rb_2O blassgelb, Cs_2O orange hervorzugehen, dass man es hier nicht mit Verbindungen rein polaren Charakters zu tun hat. Siehe die Arbeiten von Rengade, Ann. Chim. Phys. (8) 11. 424. 1907. Bull. Soc. Chim. (4) **3**, 190, 194. 1908.

[1]) Ähnliche Effekte in Absorption sind bei anderen Carbonylverbindungen beobachtet, worüber demnächst zu berichten ist. [2]) Da das langwellige Carbonylband der Essigsäure zugleich mit der Bildung des Ions verschwindet, liegt die Annahme nahe, letzterem eine völlig andere Konstitution zuzuschreiben, etwa im Sinne der Komplexformeln von Hantzsch. In die Diskussion dieser Fragen soll nach Abschluss weiterer Messungen eingetreten werden. [3]) Ebenso für die alkylsubstituierten Ionen OCH_3, OC_2H_5 und andere. [4]) Bei den Disulfiden $R . S_2 . R$ ist die Absorption im Vergleich zu $R . S . H$ wesentlich nach längeren Wellen verschoben; das langwellige Band des $C_2H_5 . S_2 . C_2H_5$ liegt bei $\lambda = 250$ mμ (log ε etwa 2·66). Die Frage, ob Verbindungen analoger Zusammensetzung, wie $H . S_2 . H$ und $H . O_2 . H$ gleiche Konstitution besitzen, lässt sich vielleicht auf optischem Wege entscheiden; vgl. hierzu die Arbeit von E. Lederle und A. Riecke, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 2573. 1929.

5. Die **Messungen** wurden mit der früher kurz erwähnten Vakuumapparatur ausgeführt. Bei einem Vakuum unterhalb 1 mm und einer Entfernung des Wolfram-Silberfunkens von 10 mm von der Fluoritverschlussplatte des Spektrographen genügte eine Belichtung von 10 Sekunden, um die Linie 177 mμ zu erhalten, falls nur die Luftstrecke als absorbierendes Medium vorhanden war. Als Platten wenden wir jetzt Hauff-Extra-Rapid an, die mit Maschinenöl sensibilisiert werden. Es erwies sich als zweckmässig, eine sehr kleine Menge Öl mit dem Finger gleichmässig auf der Platte zu verreiben. Bei richtiger Dosierung der Ölmenge erhält man glasklare Negative, auf denen sich die Punkte gleicher Schwärzung sehr leicht feststellen liessen.

Zur Bestimmung der Absorption des Wassers verfuhren wir, um die Berechnung der Reflexionsverluste zu umgehen, so, dass das Licht nacheinander durch zwei Cüvetten verschiedener Dicke d_1 und d_2 geschickt wurde. d_1 war 20, 10, 5, 3 mm, d_2 1 mm, so dass als wirksame Schichtdicken 19, 9, 4 und 2 mm in Frage kamen. Das Wasser war aus einem mit Hilfe eines Zinnkühlers destillierten Leitfähigkeitswasser durch wiederholtes Ausfrieren hergestellt. Bei der Messung der Hydroxyde kamen Schichtdicken von 2 mm bis 50 μ in Anwendung.

Die Natronlauge wurde meist folgendermassen hergestellt. Durch Leitfähigkeitswasser, das sich in einem geeigneten Gefäss befand, wurde eine Zeitlang sorgfältig gereinigter Wasserstoff geleitet, dann das Einleitungsrohr so umgestellt, dass das Gas nur über die Flüssigkeitsoberfläche strömte und in das Wasser Natrium in kleinen Stücken eingetragen. In einigen Fällen wurde die Lauge auch aus reinstem Barytwasser und Natriumsulfat erhalten. Zur Darstellung von Calciumhydroxyd diente ein besonders reiner isländischer Doppelspat, der beim Glühen weisses Oxyd lieferte.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir verbindlichst für die Gewährung von Mitteln.

Münster, Chem. Institut der Universität.
4. Oktober 1929.

Vorläufige Mitteilung.

Quantitative Beziehungen zwischen Dipoleigenschaften und der Verschiebung von Absorptionsbanden homöopolarer Moleküle in Lösungen.

Von

G. Scheibe und **E. Lederle.**

(Aus der Physikalisch-Chemischen Abteilung des Instituts für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 12. 11. 29.)

Es wird eine empirische Beziehung zwischen der Verschiebung der Absorptionsbanden homöopolarer Moleküle und dem Molvolumen der einwirkenden Lösungsmittel festgestellt. Weiterhin wird eine Formel für diese Verschiebung mit den Dipolmomenten und Radien der beteiligten Stoffe abgeleitet, die keine willkürlichen Konstanten enthält und die Verhältnisse gut wiedergibt. Die von der Formel geforderte Temperaturabhängigkeit der Absorption bestätigt sich im Experiment.

In früheren Arbeiten[1]) wurde gezeigt, dass die Verschiebung der Absorptionsbanden homöopolarer Moleküle in verschiedenen Lösungsmitteln mit der Dipolnatur sowohl des gelösten Chromophors, als auch mit der des Lösungsmittels in Zusammenhang gebracht werden kann. Es wurden nun einige zunächst empirische Regeln gefunden, die den Übergang zu einer quantitativen Erfassung dieser Erscheinung bilden.

Das elektrische Feld eines Dipols ist proportional dem Dipolmoment und umgekehrt proportional der dritten Potenz des Abstands. Bei der Annahme dichtester Kugelpackung in der Flüssigkeit ist für das Feld an der Berührungsfläche statt der dritten Potenz des Radius in erster Näherung das Molvolumen verwendbar. In der Reihe homologer Alkohole, wie auch der Nitrile ist das Dipolmoment jeweils konstant. Wir nehmen zunächst versuchsweise an, dass die Verschiebung einer Absorptionsbande, gerechnet von der Lage in einem dipolfreien Lösungsmittel (gesättigter Kohlenwasserstoff) proportional dem ein-

[1]) Chem. Ber. **57**, 1330. 1924. **58**, 586. 1925. **59**, 1321, 2617. 1926. **60**, 1406. 1927. Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928.

wirkenden Feld ist. Dann würde folgen, dass das Produkt aus der Verschiebung einer Chromophorbande (in Schwingungseinheiten) und dem Molvolumen des einwirkenden Lösungsmitteldipols in erster Näherung eine Konstante darstellt für Lösungsmittel mit gleichem Dipolmoment.

Das ist nun für die Reihe der Alkohole von Methanol bis Pentanol und der Nitrile von Acetonitril bis Valeronitril, die bisher gemessen wurden, gut erfüllt, und zwar für die Chromophordipole Aceton und Jodäthyl, gemessen am ansteigenden Ast der Absorptionskurve bei gleicher Extinktion. Für Lösungsmittel, die Multipole höherer Ordnung enthalten, gilt, wie zu erwarten, diese Regel nicht mehr. Z. B. muss für die Carbonsäuren von Ameisensäure bis Propionsäure die sechste Potenz des Radius angesetzt werden, um Konstanz zu erzielen. Das würde nach der obigen Vorstellung auf Oktopole hindeuten, eine Vorstellung, die sich mit dem bimolekularen Zustand und dem Aufbau der Carboxylgruppe als Quadrupol gut vereinigen liesse. Es sei betont, dass diese Regeln empirisch sind.

Für eine theoretisch begründete Vorstellung muss man nicht die Verschiebung des ansteigenden Astes, sondern die des Maximums ansetzen, und da die Absorptionskurven sich in einer Reihe der erwähnten Lösungsmittel zwar in sich parallel verschieben, aber nicht gleiche Höhe einhalten, gilt die obige Beziehung für die Verschiebung des Maximums nicht mehr, sondern das Produkt gibt einen deutlichen Gang.

Andererseits ist auch die Verschiebung, die durch eine Art STARK-effekt gedeutet werden muss, nicht proportional dem Feld, sondern dem Quadrat des Feldes zu erwarten. Ferner ist die Ausrichtung der beiden in der Hauptsache aufeinander einwirkenden Dipole und damit das mittlere Feld des Lösungsmitteldipols erstens von der gegenseitigen Anziehung der Dipole, und ferner von der Temperatur, die der Ausrichtung entgegenwirkt, abhängig. Man wird also einen Zahlenfaktor (LANGEVIN-Faktor), der diese beiden Einflüsse berücksichtigt, und das so resultierende Feld im Quadrat einzusetzen haben.

Schliesslich wird die Verschiebung proportional der Deformierbarkeit des Chromophormoleküls sein. Diese Deformierbarkeit entnehmen wir aus der Dispersionsformel, indem wir für die DRUDEsche Elektronenzahl $p = 1$ setzen, für die Schwingungszahl der Eigenfrequenz ν_0 die Stelle des Absorptionsmaximums des untersuchten Chromophormoleküls und für $\nu = 0$, da wir es mit statischer Beein-

flussung zu tun haben. Auf diese Weise entsteht als erste Näherung untenstehende Formel:

$$\Delta\nu\cdot h = \frac{e^2}{3\pi\cdot m\cdot \nu_0^2}\cdot\left[\frac{\mu_2}{\mathfrak{r}_2^3}\cdot L\left(\frac{\mu_1\cdot\mu_2}{k\cdot T\cdot(\mathfrak{r}_1+\mathfrak{r}_2)^3}\right)\right]^2;$$

L = LANGEVIN-Funktion, e = Ladung, m = Masse des Elektrons, $\mathfrak{r}_1$, μ_1 = Radius und Dipolmoment des Chromophors, $\mathfrak{r}_2$, μ_2 = Radius und Dipolmoment des Lösungsmitteldipols, $\Delta\nu$ = Verschiebung des Maximums, h = Elementarquantum.

Wie man sieht, enthält diese Formel keine willkürlichen Konstanten mehr. Um so bemerkenswerter ist, dass die Ausrechnung von $\mathfrak{r}$ von Aceton, die aus der Lage der Bande in reinem Aceton ohne gewagte Annahmen möglich ist, sich nur wenig kleiner ergibt, als er aus der dichtesten Kugelpackung folgt (2·48 statt 2·77 Å). Dieser kleinere Wert ist sogar zu erwarten, da in dem kugelförmig gedachten Molekül der Dipol ($C=O$-Gruppe) zweifellos asymmetrisch sitzt. Die Radien der Alkohole und Nitrile ergeben sich ebenfalls vernünftig. Weiterhin fordert die Formel eine Temperaturabhängigkeit, die bisher bei einfachen homöopolaren Molekülen nicht beobachtet wurde. Daraufhin von Herrn Dr. LINSTRÖM vorgenommene Messungen zwischen 290° und 350° abs. ergaben eine Temperaturabhängigkeit in der gesuchten Grössenordnung und Richtung (250 cm^{-1} nach Rot in Wasser). Ob der quadratische Ansatz richtig ist, müssen die begonnenen Messungen über ein grösseres Temperaturintervall ergeben. Da die unter L stehende Funktion in der Grössenordnung 1 auftritt, dürfen nicht die üblichen Näherungen der LANGEVIN-Funktion verwandt werden.

Die Formel gibt durch die Veränderung der Grössen eine gute Erklärung für alle in früheren Arbeiten beschriebenen Erscheinungen der Veränderlichkeit von Absorptionsspektren in Lösungen. Die näheren Begründungen und experimentellen Ergebnisse werden demnächst ausführlich veröffentlicht.

Berichtigung.

In meiner Arbeit „Die Absorption der Halogenionen in wässeriger Lösung im beginnenden SCHUMANN-Ultraviolett (Elektronenaffinitätsspektren)“[1]) habe ich eine früher veröffentlichte Deutung der ersten

[1]) Z. physikal. Chem. (B) **5**, 355. 1929.

Absorptionsstelle der Halogenionen im Kristallgitter als Resonanzlinie von K. F. Herzfeld und K. L. Wolf erwähnt. Herr K. L. Wolf teilt mir mit, dass er neuerdings die Existenz einer solchen Resonanzlinie sowohl im Kristall als in Lösung in seinem Artikel im Handbuch der Physik von Geiger-Scheel, Bd. XX, S. 631 bis 632 und 634 in Frage gestellt hat und die Deutung der Absorptionsstelle als „photographischen Prozess", d. h. Überführung des Elektrons vom Chlorion zum Natriumion in Betracht gezogen hat. G. Scheibe.
